

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-48934  
(P2001-48934A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テラード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 F 20/60		C 0 8 F 20/60	
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E
B 4 1 M 5/00			A
		C 0 8 F 293/00	
C 0 8 F 293/00		C 0 9 D 11/00	
審査請求 未請求 請求項の数49 O L (全 27 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2000-155287(P2000-155287)	(71) 出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号
(22) 出願日	平成12年5月25日 (2000.5.25)	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門 1 丁目13番 9 号
(31) 優先権主張番号	特願平11-145238	(72) 発明者	北 村 和 彦 長野県諏訪市大和三丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内
(32) 優先日	平成11年5月25日 (1999.5.25)	(74) 代理人	100064285 弁理士 佐藤 一雄 (外 3 名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平11-145271		
(32) 優先日	平成11年5月25日 (1999.5.25)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

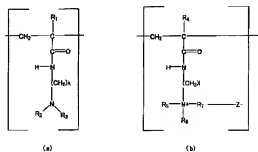
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐水性付与剤、インク組成物および反応液並びに二液を用いたインクジェット記録方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐水性、耐光性に優れ、かつにじみの少ない画像を形成可能にするインク組成物、およびインクジェット記録方法において、添加される耐水性付与剤を提供する。

【解決手段】下記の式 (1) 中の式 (a) で表される繰り返し単位 (a) および式 (b) で表される繰り返し単位 (b) との(共)重合体であって、単位 (a) を 100 ~ 0 m o l % の範囲で含んでおり、かつ分子の一方の末端基がカルボキシル基を含む基であり、他方の末端基が芳香環を含む基である (共) 重合体からなるカチオン性水溶性樹脂を含んでなる耐水性付与剤。



(1)

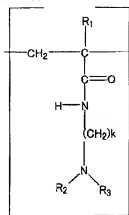
(上記式中、 $R_1$  は水素原子またはメチル基を表し、 $R_2$  および  $R_3$  は  $C_{1-3}$  アルキル基を表し、 $R_4$  は水素原子またはメチル基を表し、 $R_5$ 、 $R_6$  および  $R_7$  は  $C_{1-3}$  アルキル基を表し、 $Z$  は、カウンターイオンを表し、 $k$  および  $l$  は、1、2、または3を表す。)

## 【特許請求の範囲】

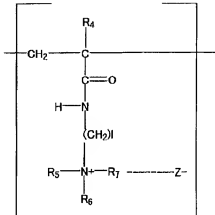
【請求項1】下記式(1)中の式(a)で表される繰り返し単位(a)と、式(b)で表される繰り返し単位(b)との(共)重合体であって、単位(a)を100～0mol%の範囲で含んでなり、かつ分子の一方の末端\*

\*基がカルボキシル基を含む基であり、他方の末端基が芳香環を含む基である(共)重合体からなるカチオン性水溶性樹脂を含んでなる、耐水性付与剤。

## 【化1】



(a)



(b)

## (1)

(上記式中、

R<sub>1</sub>は、水素原子またはメチル基を表し、

R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は、同一でも異なってもよく、C<sub>1-3</sub>アルキル基を表し、

R<sub>4</sub>は、水素原子またはメチル基を表し、

R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、およびR<sub>7</sub>は、同一でも異なってもよく、C<sub>1-3</sub>アルキル基を表し、

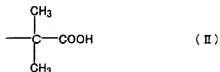
Z<sup>-</sup>は、カウンターイオンを表し、

kおよびlは、同一でも異なってもよく、1、2、または3を表す。)

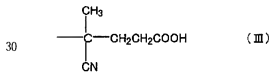
【請求項2】数平均分子量が1,000～10,000の範囲にある、請求項1に記載の耐水性付与剤。

【請求項3】前記カルボキシル基を含む末端基が、下記式(II)～(V)からなる群より選ばれる基である、請求項1または2に記載の耐水性付与剤。

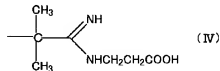
## 【化2】



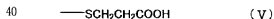
(II)



(III)



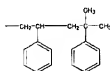
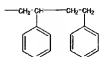
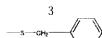
(IV)



(V)

【請求項4】前記芳香環を含む末端基が、下記式(VI)～(XVII)からなる群より選ばれる基である、請求項1～3のいずれか一項に記載の耐水性付与剤。

## 【化3】



(3)

(VI)

(VII)

(VIII)

(IX)

(XIV)

(XV)

(XVI)

(XVII)

(X)

(XI)

(XII)

(XIII)

【請求項 5】前記単位 (a) と単位 (b) とが、それぞれブロックまたはランダムに重合してなるものである、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の耐水性付与剤。

【請求項 6】前記式 (1) で表される繰り返し単位において、R<sub>1</sub> が水素原子を表し、R<sub>2</sub> が水素原子を表す、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の耐水性付与剤。

【請求項 7】前記式 (1) で表される繰り返し単位において、k が 3 を表し、l が 3 を表す、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の耐水性付与剤。

【請求項 8】前記式 (1) で表される繰り返し単位において、Z がハロゲン原子を表す、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の耐水性付与剤。

【請求項 9】アルカリ可溶性の着色剤、水溶性有機溶剤、水、および請求項 1 に定義されたカチオン性水溶性樹脂であって、単位 (a) を 10.0～80.0 mol % の範囲で含んでなるものを少なくとも含んでなる、インク組成物。

【請求項 10】前記カチオン性水溶性樹脂の数平均分子量が 1,000～10,000 の範囲にある、請求項 9 に記載のインク組成物。

【請求項 11】前記カチオン性水溶性樹脂のカルボキシ

ル基を含む末端基が、請求項 3 に定義された式 (II)～(V) からなる群より選ばれる基である、請求項 9 または 10 に記載のインク組成物。

【請求項 12】前記カチオン性水溶性樹脂の芳香環を含む末端基が、請求項 4 に定義された式 (VI)～(XVII) からなる群より選ばれる基である、請求項 9～11 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 13】前記カチオン性水溶性樹脂の単位 (a) と単位 (b) とが、それぞれブロックまたはランダムに重合してなるものである、請求項 9～12 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 14】前記式 (1) で表される繰り返し単位において、R<sub>1</sub> が水素原子を表し、R<sub>2</sub> が水素原子を表す、請求項 9～13 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 15】前記式 (1) で表される繰り返し単位において、k が 3 を表し、l が 3 を表す、請求項 9～14 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 16】前記式 (1) で表される繰り返し単位において、Z がハロゲン原子を表す、請求項 9～15 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 17】酸性物質をさらに含んでなる、請求項 9

～16に記載のいずれか一項に記載のインク組成物。  
 【請求項18】塩基性物質をさらに含んでなる、請求項9～16のいずれか一項に記載のインク組成物。  
 【請求項19】前記塩基性物質が、アルカリ金属類またはアルカリ土類金属類の水酸化物である、請求項18に記載のインク組成物。  
 【請求項20】前記水溶性有機溶剤が、水よりも蒸気圧の小さなものである、請求項9～19のいずれか一項に記載のインク組成物。  
 【請求項21】前記水溶性有機溶剤を5～50重量%の範囲で含んでなる、請求項9～20のいずれか一項に記載のインク組成物。  
 【請求項22】低級アルコール類、セロソルブ類、カルピトール類、およびノニオン性界面活性剤からなる群から選択される浸透促進剤をさらに含んでなる、請求項9～21のいずれか一項に記載のインク組成物。  
 【請求項23】低級アルコール類、セロソルブ類、およびカルピトール類からなる群から選択される少なくとも一種と、ノニオン性界面活性剤とをさらに含んでなる、請求項9～22のいずれか一項に記載のインク組成物。  
 【請求項24】前記着色剤が染料または顔料である、請求項9～23のいずれか一項に記載のインク組成物。  
 【請求項25】前記カチオン性水溶性樹脂以外の水溶性樹脂をさらに含んでなる、請求項9～24のいずれか一項に記載のインク組成物。  
 【請求項26】水溶性ヒドロキシプリン誘導体、鎖状または環状アミド化合物、イミダゾール誘導体、ヒドロキシ環状アミン化合物、アゾール化合物、アジン化合物、アミジン誘導体、およびプリン誘導体からなる群から選択される目詰まり防止剤をさらに含んでなる、請求項9～25のいずれか一項に記載のインク組成物。  
 【請求項27】インクジェット記録に用いられる、請求項9～26のいずれか一項に記載のインク組成物。  
 【請求項28】請求項1に定義されたカチオン性水溶性樹脂を少なくとも含んでなる反応液と、インク組成物とを記録媒体に付着させて印刷を行うインクジェット記録方法に用いられる反応液。  
 【請求項29】前記カチオン性水溶性樹脂の数平均分子量が1,000～10,000の範囲にある、請求項28に記載のインクジェット記録用反応液。  
 【請求項30】前記カチオン性水溶性樹脂のカルボキシル基を含む末端基が、請求項3に定義された式(II)～(V)からなる群より選ばれる基である、請求項28または29に記載のインクジェット記録用反応液。  
 【請求項31】前記カチオン性水溶性樹脂の芳香環を含む末端基が、請求項4に定義された式(VI)～(XVII)からなる群より選ばれる基である、請求項28～30のいずれか一項に記載のインクジェット記録用反応液。  
 【請求項32】前記カチオン性水溶性樹脂の単位(a)と単位(b)とが、それぞれブロックまたはランダムに

重合してなるものである、請求項28～31のいずれか一項に記載のインクジェット記録用反応液。  
 【請求項33】前記カチオン性水溶性樹脂の式(1)で表される繰り返し単位において、R<sub>1</sub>が水素原子を表し、R<sub>2</sub>が水素原子を表す、請求項28～32のいずれか一項に記載のインクジェット記録用反応液。  
 【請求項34】前記カチオン性水溶性樹脂の式(1)で表される繰り返し単位において、kが3を表し、lが3を表す、請求項28～33のいずれか一項に記載のインクジェット記録用反応液。  
 【請求項35】前記カチオン性水溶性樹脂の式(1)で表される繰り返し単位において、Zがハロゲン原子を表す、請求項28～34のいずれか一項に記載のインクジェット記録用反応液。  
 【請求項36】反応性物質をさらに含んでなる、請求項28～35のいずれか一項に記載のインクジェット記録用反応液。  
 【請求項37】塩基性物質をさらに含んでなる、請求項28～35のいずれか一項に記載のインクジェット記録用反応液。  
 【請求項38】前記塩基性物質が、アルカリ金属類またはアルカリ土類金属類の水酸化物である、請求項37に記載のインクジェット記録用反応液。  
 【請求項39】前記カチオン性水溶性樹脂以外の水溶性樹脂をさらに含んでなる、請求項28～38のいずれか一項に記載のインクジェット記録用反応液。  
 【請求項40】多価金属塩をさらに含んでなる、請求項28～39のいずれか一項に記載のインクジェット記録用反応液。  
 【請求項41】前記多価金属塩が硝酸塩またはカルボン酸塩である、請求項40に記載のインクジェット記録用反応液。  
 【請求項42】pHが2～10である、請求項28～41のいずれか一項に記載のインクジェット記録用反応液。  
 【請求項43】記録媒体に、インク組成物と、請求項28～41のいずれか一項に記載の反応液とを付着させて印刷を行うインクジェット記録方法。  
 【請求項44】前記インク組成物が着色剤として顔料または染料を含んでなるものである、請求項43に記載のインクジェット記録方法。  
 【請求項45】前記インク組成物が顔料と樹脂エマルジョンとを含んでなるものである、請求項43または44に記載のインクジェット記録方法。  
 【請求項46】記録媒体上にインク組成物の液滴を吐出する工程が、反応液を記録媒体に付着させる工程の後に行われる、請求項43～45のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。  
 【請求項47】記録媒体上にインク組成物の液滴を吐出する工程が、反応液を記録媒体に付着させる工程の前に

行われる、請求項43〜45のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項48】前記インク組成物が、請求項9〜27のいずれか一項に記載のインク組成物である、請求項43〜47のいずれか一項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項49】請求項43〜48のいずれか一項に記載の記録方法によって記録が行われた、記録物。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

#### 【発明の背景】発明の分野

本発明は、特定構造のカチオン性水溶性樹脂である耐水性付与剤、それを含んでなるインク組成物および反応液並びにそれらを用いたインクジェット記録方法に関する。

#### 【0002】背景技術

インク組成物によって得られた印刷画像において、良好な耐水性、耐光性を有し、さらににじみの少ない画像を実現できることは重要である。

【0003】良好な耐水性を実現するためには、以下に例示するように、従来カチオン性樹脂とアニオン性染料とが組み合わせて用いられてきた。

【0004】例えば、特開昭62-119280号公報には、ヒドロキシエチル化ポリエチレンイミンポリマーと染料成分とからなるインクが開示されており、このような組み合わせで耐水性が発現されるとしている。また、特公平7-91494号公報には、ヒドロキシル化ポリアリルアミンポリマーと染料からなるインクが開示されており、この組み合わせで耐水性が発現するとしている。しかし、上記した2つのインクでは、使用するポリマーに親水性の高いヒドロキシル基が含まれているため、画像の充分な耐水性を確保するという点で、さらに改善が必要とされる。

【0005】また、特開平2-255876号、特開平2-296878号、および特開平3-188174号各公報には、分子量300以上の一級アミノ基を有するポリアミンと、アニオン染料と、安定性付与剤とからなるインク組成物が開示されている。ここでは、一級アミノ基とアニオン染料の組み合わせにおいて耐水性が発現されるとしている。しかし、これら公報で用いられている樹脂は染料に強くアタックしてしまい、例えばインクを高温放置した場合に染料の分解が生じたり、印刷物の光分解を促進して染料単独のインクより耐光性を低下させることがあることを本発明者等は確認している。

【0006】さらに、特開平7-305011号公報には、塩基性水溶性高分子と、揮発性塩基をカウンターイオンとするアニオン染料と、揮発性塩基をカウンターイオンとする緩衝剤とからなる水性インクが開示されている。揮発性塩基によりインク中における高分子の解離を抑制し、紙上では揮発性塩基を蒸発させて高分子と染料

間の造塩反応を進行させて、耐水性を得るとされている。

【0007】また、特開昭62-238783号公報には、ジアリルアミン酸塩およびモノアリルアミン酸塩のホモポリマーあるいは両者のコポリマーを含むインクジェット記録用紙が開示されている。この記録媒体上で、ポリマーと染料との不溶化反応を生じさせ、耐水性を得ているとされている。しかし、この公報に示されている、カチオン性樹脂を含む記録媒体を用いる記録方法では、そもそもインクに耐水性がないため、これ以外の記録媒体を用いた場合、画像に耐水性が発現しない。

【0008】また、インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。この方法は、比較的低価な装置で高解像度、高品位な画像を、高速で印刷可能であるという特徴を有する。通常インクジェット記録に使用されるインク組成物は、水を主成分とし、これに着色成分および目詰まり防止等の目的でグリセリン等の潤滑剤を含有したものが一般的である。

【0009】一方、インクジェット記録方法として、最近新たに、多価金属塩溶液を記録媒体に適用した後、少なくとも一つのカルボキシル基を有する染料を含むインク組成物を適用する方法が提案されている（例えば、特開平5-202328号公報）。この方法においては、多価金属イオンと染料から不溶性複合体が形成され、この複合体の存在により、耐水性が若干かつカラーブリードがない高品位の画像を得ることができるとされている。

【0010】また、少なくとも浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶剤および塩を含有するカラーインクと、この塩との作用により増粘または凝集するブラックインクとを組合せて使用することにより、画像濃度が高くかつカラーブリードがない高品位のカラー画像が得られるという提案もなされている（特開平6-106735号公報）。すなわち塩を含んだ第一の液と、インク組成物の二液を印刷することで、良好な画像が得られるとするインクジェット記録方法が提案されている。

【0011】また、その他にも二液を印刷するインクジェット記録方法が提案されている（例えば、特開平3-240557号公報、特開平3-240558号公報）。

#### 【0012】

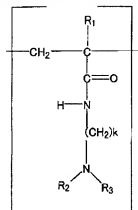
【発明の概要】本発明者等は、今般、インク組成物およびインク組成物と反応液との二液を記録媒体に付着させるインクジェット記録方法に用いられる反応液に、特定構造のカチオン性水溶性樹脂を添加する事により、良好な画像、とりわけ耐水性、耐光性に優れた、かつにじみの少ない画像が実現できることの見解を得た。本発明はかかる知見に基づくものである。

【0013】従って、本発明は、耐水性、耐光性に優

れ、かつにじみの少ない画像を形成可能なインク組成物およびインク組成物と反応液との二液を記録媒体に付着させるインクジェット記録方法に用いられる反応液を実現する耐水性付与剤の提供をその目的としている。

【0014】さらに、本発明は、耐水性、耐光性に優れ、かつにじみの少ない画像が実現できるインク組成物の提供をその目的としている。

【0015】また、本発明は、耐水性、耐光性に優れ、かつにじみの少ない、とりわけカラーブリードの少ない画像が実現できる二液を用いたインクジェット記録方法に用いられる反応液およびそれを用いたインクジェット\*



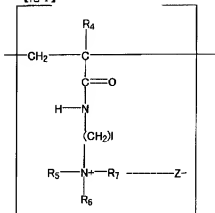
(a)

\* 記録方法の提供をその目的としている。

【0016】そして、本発明の第一の態様によれば、耐水性付与剤が提供され、該耐水性付与剤は、下記の式

(1) 中の式 (a) で表される繰り返し単位 (a) および式 (b) で表される繰り返し単位 (b) との(共)重合体であって、単位 (a) を100~0mol%の範囲で含んでなり、かつ分子の一方の末端基がカルボキシル基を含む基であり、他方の末端基が芳香環を含む基である(共)重合体からなるカチオン性水溶性樹脂を含んでなるものである。

【化4】



(b)

(1)

(上記式中、R<sub>1</sub>は、水素原子またはメチル基を表し、R および R<sub>1</sub>は、同一でも異なっていてよく、C<sub>1-4</sub>アルキル基を表し、R<sub>1</sub>は、水素原子またはメチル基を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、およびR<sub>3</sub>は、同一でも異なっていてよく、C<sub>1-4</sub>アルキル基を表し、Z<sup>-</sup>は、カウンターイオンを表し、k および l は、同一でも異なっていてよく、1、2、または3を表す。) また、本発明の第二の態様によればインク組成物が提供され、該インク組成物は、上記で定義されたカチオン性水溶性樹脂を少なくとも含むものである。

【0017】さらに、本発明の第三の態様によれば反応液とインク組成物とを記録媒体に付着させて印刷を行うインクジェット記録方法に用いられる反応液が提供され、該反応液は上記で定義されたカチオン性水溶性樹脂を少なくとも含むものである。

【0018】また、本発明の第四の態様によれば、インクジェット記録方法が提供され、該インクジェット記録方法は、記録媒体に、インク組成物と、反応液とを付着させて印刷を行うインクジェット記録方法であって、反応液が上記の特定構造のカチオン性水溶性樹脂である耐水性付与剤を含んでなるものである。

【0019】

【発明の具体的説明】 式(1)で表される耐水性付与剤 本発明による特定構造のカチオン性水溶性樹脂である耐水性付与剤(以下、耐水性付与剤という)とは、前記した式(1)中の式(a)で表される繰り返し単位(a)および式(b)で表される繰り返し単位(b)の(共)重合体であって、単位(a)を100~0mol%の範囲で含んでなり、かつ分子の一方の末端基がカルボキシル基を含む基であり、他方の末端基が芳香環を含む基である(共)重合体である。本発明において、「耐水性付与剤」とは、乾燥した態様において耐水性が必要とされる溶液に添加され、その溶液の乾燥物に少なくとも耐水性を付与する添加剤を意味する。好ましい具体例としては、インク組成物に添加することで、そのインク組成物によって得られた画像に耐水性を少なくとも付与する添加剤を意味し、さらにまた、反応液とインク組成物との二液を記録媒体に付着させて印刷を行うインクジェット記録方法に用いられる反応液に添加することで、得られた画像に耐水性を少なくとも付与する添加剤を意味する。

【0020】本発明による上記耐水性付与剤が添加されたインク組成物によれば、にじみの少ないかつ耐水性に優れた画像が実現できる。また、着色剤が記録媒体に良

好に固定される結果、にじみの少ない画像が実現出来るとの顕著な効果が得られる。

【0021】また、本発明による耐水性付与剤を含んでなる反応液は、インク組成物と接触すると、インク組成物中の着色剤、後記する場合によって含まれる樹脂エマルジョン、その他の成分の溶解および/または分散状態を破壊し、それを凝集させると考えられる。従って、いわゆる二液を用いたインクジェット記録方法において反応液にこの耐水性付与剤を添加することで、これらの凝集物が着色剤の記録媒体への浸透を抑制し、その結果、色濃度の高い、にじみ、印刷ムラの少ない画像を実現するものと考えられる。また、カラー画像においては、異なる色の境界領域での不均一な色混じり、すなわちカラーブリードを有効に防止できるとの利点も有する。

【0022】本発明に用いられる式(1)で表される耐水性付与剤において、 $R_1$ および $R_2$ は、同一でも異なってもよく、水素原子またはメチル基を表す。また $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、および $R_6$ は、同一でも異なってもよく、 $C_{10}$ アルキル基、好ましくはメチル基を表す。最も好ましくは、 $R_1$ が水素原子を表し、 $R_2$ がメチル基を表し、 $R_3$ がメチル基を表し、 $R_4$ が水素原子を表し、 $R_5$ がメチル基を表し、 $R_6$ がメチル基を表し、 $R_7$ がメチル基を表す組み合わせである。

【0023】また、 $Z$ は、カウンターイオンを表し、好ましくは $Z$ はハロゲン原子、すなわちフッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子を表し、さらに好ましくは塩素原子を表す。

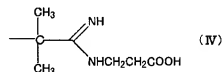
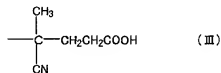
【0024】式(1)において、 $k$ および $l$ は1、2、または3を表すが、好ましくは3を表す場合である。

【0025】カルボキシル基を含む末端基の例としては、下記式(II)～(V)で表される基が挙げられる。

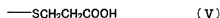
【化5】



10

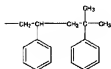
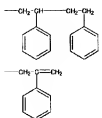
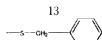


20



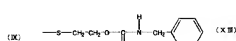
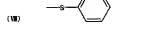
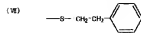
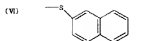
また、芳香環を含む末端基の例としては、下記式(VI)～(XVII)で表される基が挙げられる。

【化6】



(8)

特開2001-48934  
14



(XIV)

(XV)

(XVI)

(XVII)

また、本発明の第二の態様によるインク組成物に添加される場合、式(1)において、単位(a)が100~80mol%の範囲であり、好ましくは100~90mol%の範囲であり、より好ましくは100~95mol%の範囲である。また、この二つの繰り返し単位の存在形態は、ブロックであっても、ランダムであってもよい。

【0026】また、本発明の第三の態様による反応液に添加される場合、式(1)において、単位(a)は100~0mol%の範囲であり、好ましくは80~0mol%の範囲であり、より好ましくは45~0mol%の範囲である。また、この二つの繰り返し単位の存在形態は、ブロックであっても、ランダムであってもよい。

【0027】さらに、本発明の好ましい態様によれば、耐水性付与剤の数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下GPCと略す)によって求められた値で、1,000~10,000程度の範囲であるのが好ましい。

#### 【0028】インク組成物

本発明の第二の態様によるインク組成物は、インク組成物を用いた記録方式に用いられる。インク組成物を用い

た記録方式とは、例えば、インクジェット記録方式、ペン等による筆記具による記録方式、その他各種の記録方式が挙げられる。特に本発明によるインク組成物は、インクジェット記録方式に好ましく用いられる。

【0029】本発明によるインク組成物は、基本的に、アルカリ可溶性の着色剤と、水溶性有機溶剤と、水と、上記式(1)で表される特定構造のカチオン性水溶性樹脂である耐水性付与剤とを少なくとも含んでなる。上記したように、本発明による上記が添加されたインク組成物によれば、にじみの少ないかつ耐水性に優れた画像が実現できる。また、着色剤が記録媒体に良好に固定される結果、にじみの少ない画像が実現出来るとの顕著な効果が得られる。

【0030】上記式(1)で表される耐水性付与剤の添加量は上記効果が得られる範囲で適宜決定されてよいが、インク組成物に対して0.2~20重量%程度が好ましく、より好ましくは0.5~10重量%程度である。更に好ましくは、0.5~5重量%程度である。

【0031】本発明によるインク組成物に含まれるアルカリ可溶性の着色剤は、染料、顔料のいずれであってもよい。ここで、アルカリ可溶性とは、アルカリ性の媒体



に溶解することを意味し、分子中に含まれる水溶性基が酸性または塩基性の解離性基、あるいは非解離性の官能基、さらにそれらを複数種含むものであってもよい。また、アルカリに溶解するのであれば酸性溶液に溶解する着色剤であってもよい。

【0032】着色剤の存在量は適宜決定されてよいが、例えばインク組成物全重量に対して、5～20重量%の範囲に添加することが好ましい。この範囲にあることで、充分な光学濃度の印刷画像が実現でき、またインクジェット記録方式に適当な粘度に調整しやすいからである。

【0033】着色剤は、より好ましくは有機性の染料または有機性の顔料から選択される。これらは重量当たりの発色濃度が高く、色彩が鮮やかなため適している。

【0034】染料は、水に溶解する有機性有色物質であり、カラーインデックスにおいて酸性染料、直接染料、反応性染料、可溶性遷移染料、または食品用色素に分類されているものが有用である。また、中性の水に不溶であってもアルカリ水に可溶であれば、カラーインデックスにおいて油溶染料、塩基性染料に分類される着色剤を用いることもできる。

【0035】顔料は、一般にカラーインデックスにおいて顔料に分類されるものから選ばれてよい。顔料は一般的に水に不溶の有機性有色物質とされるが、一部にはアルカリ可溶のものもあり、それらを利用することができる。

【0036】染料および顔料の例としては、黄色系としては、C. 1. アシッドイエロー1、3、11、17、19、23、25、29、36、38、40、42、44、49、59、61、70、72、75、76、78、79、98、99、110、111、127、131、135、142、162、164、165、C. 1. ダイレクトイエロー1、8、11、12、24、26、27、33、39、44、50、55、58、85、86、87、88、89、98、110、132、142、144、C. 1. リラクティブイエロー1、2、3、4、6、7、11、12、13、14、15、16、17、18、22、23、24、25、26、27、37、42、C. 1. フードイエロー3、4、C. 1. ソルベントイエロー15、19、21、30、109、C. 1. ビグメントイエロー23等が挙げられる。また、赤色系として、C. 1. アシッドレッド1、6、8、9、13、14、18、26、27、32、35、37、42、51、52、57、75、77、80、82、85、87、88、89、92、94、97、106、111、114、115、117、118、119、129、130、131、133、134、138、143、145、154、155、158、168、180、183、184、186、194、198、209、211、215、219、249、25

2、254、262、265、274、282、289、303、317、320、321、322、C. 1. ダイレクトレッド1、2、4、9、11、13、17、20、23、24、28、31、33、37、39、44、46、62、63、75、79、80、81、83、84、89、95、99、113、197、201、218、220、224、225、226、227、228、229、230、231、C. 1. リラクティブレッド1、2、3、4、5、6、7、8、11、12、13、15、16、17、19、20、21、22、23、24、28、29、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、45、46、49、50、58、59、63、64、C. 1. ソルビライズレッド1、C. 1. フードレッド7、9、14、C. 1. ビグメントレッド41、48、54、57、58、63、68、81等が挙げられる。また、青色系として、C. 1. アシッドブルー1、7、9、15、22、23、25、27、29、40、41、43、45、54、59、60、62、72、74、78、80、82、83、90、92、93、100、102、103、104、112、113、117、120、126、127、129、130、131、138、140、142、143、151、154、158、161、166、167、168、170、171、182、183、184、187、192、199、203、204、205、229、234、236、249、C. 1. ダイレクトブルー1、2、6、15、22、25、41、71、76、77、78、80、86、87、90、98、106、108、120、123、158、160、163、165、168、192、193、194、195、196、199、200、201、202、203、207、225、226、236、237、246、248、249、C. 1. リラクティブブルー1、2、3、4、5、7、8、9、13、14、15、17、18、19、20、21、25、26、27、28、29、31、32、33、34、37、38、39、40、41、43、44、46、C. 1. ソルビライズバットブルー1、5、41、C. 1. バットブルー29、C. 1. フードブルー1、2、C. 1. ベイシックブルー9、25、28、29、44、C. 1. ビグメントブルー1、17等が挙げられる。更に、黒色系として、C. 1. アシッドブラック1、2、7、24、26、29、31、48、50、51、52、58、60、62、63、64、67、72、76、79、94、107、108、109、110、112、115、118、119、121、122、131、132、139、140、155、156、157、158、159、191、C. 1. ダイレクトブラック17、19、22、32、35、38、51、56、6

2、71、74、75、77、94、105、106、107、108、112、113、117、118、132、133、146、154、168、171、195、C、1、リアクティブブラック1、3、4、5、6、8、9、10、12、13、14、18、C、1、ソルバライズパットブラック1、C、1、フードブラック2等が挙げられる。これらの着色剤は単独、または複数種混合して用いることができる。

【0037】本発明によるインク組成物において、水は主溶媒である。水は、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、または超純水を用いることができる。また、紫外線照射、または過酸化水素添加などにより滅菌した水を用いることにより、インク組成物を長期保存する場合にカビやバクテリアの発生を防止することができるので好適である。

【0038】さらに本発明によるインク組成物は、酸性物質を含んでなることができる。酸性物質としては、例えば、塩酸、臭素酸、フッ酸、硫酸、リン酸、硝酸などの無機酸、あるいは酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、iso-酪酸、n-吉草酸、グリコール酸、グルコン酸、乳酸、トルエンスルホン酸などの有機酸を挙げることができる。これら酸性物質をインクに添加することで、耐水性を更に向上させることができる。

【0039】さらに本発明によるインク組成物は、塩基性物質を含んでなることができる。

【0040】塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化ストロンチウム、水酸化ラジウム、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、アンモニア等の無機塩基、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、tert-ブチルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、イソプロピルアミン、sec-ブチルアミン、ペンチルアミン等のモノ-、ジ-あるいはトリ-低級アルキルアミン類、3-エトキシプロピルアミン、または3-メトキシプロピルアミン等の低級アルキル低級ヒドロキシルコキシアミン類、3-エトキシプロピルアミン、または3-メトキシプロピルアミン等の低級アルキル低級アルコキシアミン類、2-アミノエタノール、2-（ジメチルアミノ）エタノール、2-（ジエチルアミノ）エタノール、ジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、またはトリイソプロパノールアミン等のモノ-、ジ-あるいはトリ-低級ヒドロキシルアルキルアミン類、イミダズプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、ブチルアミノプロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン等の有機アミンを挙げることができる。これら塩基性物質は、インク組成物中におい

て耐水性付与剤と着色剤とを安定的に溶解させ、それを保持する作用を示す。例えば、本発明の耐水性付与剤と特定の着色剤とを組み合わせてインクとする場合、単純に混合しただけでは溶解しない場合があるが、これら塩基性物質を加えることで安定的に溶解させることができる。

【0041】本発明によるインク組成物において、水溶性有機溶剤は着色剤および溶質を溶解する能力を持つ液体を意味し、蒸気圧がより小さい水溶性の溶媒から選ばれるのが好ましい。また、室温での形態が液体のものに限定せず、室温では固体であるが加熱溶融時に溶剤として機能するもの、水溶液または他の溶剤と併用したときに溶剤として機能するものも本発明においては溶剤として利用可能である。水溶性有機溶剤の例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、2-ブタノール、4-ジブチル、2-メチル-2、4-ヘキサジオール、グリセリン、1，2，6-ヘキサトリオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール類、アセトニルアセトン等のケトン類、γ-ブチロラクトン、ジアセチン、リン酸トリエチル等のエステル類、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール等の低級アルコキシ低級アルコール類、チオグリコール、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄化合物類、エチレン尿素、プロピレン尿素、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジン等の含窒素化合物類、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等が挙げられる。有機溶剤の蒸気圧が純水のそれよりも小さいことにより、インクジェットヘッド先端でインクの乾燥が進んでもインク中の有機溶剤比率が低下することはない。その結果、有機溶剤の溶解力は低下せず、インクを安定に保持することができる。

【0042】水溶性有機溶剤の量は適宜決定されてよいが、例えばインク全量に対して5〜50重量%の範囲で添加されることがより好ましい。

【0043】本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、（1）水溶性ヒドロキシビジン誘導体、（2）鎖状または環状アミド化合物、（3）イミダゾール誘導体、（4）ヒドロキシ環状アミン化合物、（5）アゾール化合物、（6）アジン化合物、（7）アジン誘導体、および（8）プリン誘導体から選択される目詰まり防止剤を含んでなることができる。

【0044】これら目詰まり防止剤の添加によって、例えばインクジェット記録装置が高温・低温下で長時間放置される極端な状況でもノズル先端でのインク乾燥が防止される。さらに、より乾燥が進んでインクが乾燥固化しても、ノズル後部から供給されるインクで先端部分を再溶解できる。そのため長時間の放置のちにあって、正常に印刷を早期に再開できる。

【0045】本発明の好ましい態様によれば、目詰まり防止剤はインクに対して1〜40重量%程度の範囲で含んでなることが好ましい。

【0046】(1)水溶性ヒドロキシビリジン誘導体本発明において用いられる水溶性ヒドロキシビリジン誘導体は、ビリジン環に水酸基が直接またはメチレン鎖を介して結合した水溶性化合物を意味する。その具体例としては、2-ビリジノール、3-ビリジノール、4-ビリジノール、3-メチル-2-ビリジノール、4-メチル-2-ビリジノール、6-メチル-2-ビリジノール、2-ビリジンメタノール、3-ビリジンメタノール、4-ビリジンメタノール、2-ビリジンエタノール、3-ビリジンエタノール、4-ビリジンエタノール、2-ビリジンプロパノール、3-ビリジンプロパノール、4-ビリジンプロパノール、 $\alpha$ -メチル-2-ビリジンメタノール、2, 3-ビリジンジオールが挙げられる。これらを単独または複数混合して用いることができる。

【0047】(2)鎖状または環状アミド化合物本発明において用いられる水溶性の鎖状または環状アミド化合物は、分子内に炭素原子1〜8個を有する鎖状アミド誘導体、好ましくは炭素原子1〜6個を有する鎖状アミド誘導体、および炭素原子4〜8個を有する環状アミド誘導体、好ましくは炭素原子4〜6個を有する環状アミド誘導体を意味する。これらの具体例としては、ラクタמיד、カルバミン酸メチル、カルバミン酸エチル、カルバミン酸プロピル、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、N-メチルプロピオンアミド、ニコチンアミド、6-アミノニコチンアミド、N、N-ジエチルニコチンアミド、N-エチルニコチンアミド、2-ピロリジン、N-メチル-2-ピロリジン、5-メチル-2-ピロリジン、5-ヒドロキシメチル-2-ピロリジン、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\epsilon$ -カプロラクタム、ヘプトラクタム、ピログルタミン酸、N-メチル- $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\beta$ -プロピオラクタムが挙げられる。これらを単独または複数混合して用いることができる。

【0048】(3)イミダゾール誘導体本発明において用いられるイミダゾール誘導体は水溶性であり、イミダゾール環に水酸基、カルボキシル基、低級アルキル（例えば、C1-6アルキル基、好ましくはC1-4アルキル）が結合した水溶性化合物を意味する。それらの具体例としては、イミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-ヒドロキシイミダゾール、4-ヒドロキシイミダゾール、5-ヒドロキシイミダゾール、ビリミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、ヒスタミン、ヒスチジン、イミダゾール酢酸、4-メチルイミダ

ゾール、4-イミダゾールアクリル酸、4, 5-イミダゾールジカルボン酸、ビロカルビンが挙げられる。これらを単独または複数混合して用いることができる。

【0049】(4)ヒドロキシ環状アミン化合物本発明において用いられるヒドロキシ環状アミン化合物は水溶性であり、環状アミン（好ましくは5または6員の環状アミン）に水酸基が直接またはメチレン鎖を介して結合した水溶性化合物を意味する。それらの具体例としては、4-ヒドロキシピペリジン、3-ヒドロキシピペリジン、2-ヒドロキシピペリジン、N-メチル-3-ヒドロキシピペリジン、N-エチル-3-ヒドロキシピペリジン、N-メチル-3-ヒドロキシメチルピペリジン、N-メチル-2-ヒドロキシメチルピペリジン、N-（2-ヒドロキシエチル）ピペリジン、2-（2-ヒドロキシエチル）ピペリジン、4-（2-ヒドロキシエチル）ピペリジン、N-（2-ヒドロキシエチル）ピペラジン、N-（2-ヒドロキシエチル）モルホリン、N-（2-ヒドロキプロピル）モルホリン、N-（2-ヒドロキシエチル）ピロール、ピロリノール、N-（2-ヒドロキシエチル）ピロリジン、N-メチル-2-（2-ヒドロキシエチル）ピロリジン、N-（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、3-オキシピラゾール、5-オキシピラゾールが挙げられる。これらを単独または複数混合して用いることができる。

【0050】(5)アゾール化合物本発明において用いられるアゾール化合物は水溶性であり、5員複素環であり、環内に少なくとも二以上のヘテロ原子を有し、少なくとも一つのヘテロ原子が窒素である化合物を意味する。特に、ヘテロ原子が、2個または3個のものが好ましく、ヘテロ原子が窒素、酸素、または硫黄から選択されるものが好ましい。アゾール化合物として具体例としては、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール-4, 5-ジカルボン酸、1H-1, 2, 4-トリアゾール-3-チオール、ペンソトリアゾール、ペンソトリアゾール-5-カルボン酸、1H-ペンソトリアゾール-1-メタノール、ピラゾール、テトラゾール、オキサゾール、N1-（4, 5-ジメチル-2-オキサゾリル）スルファニルアミド、チアゾール、2-アミノチアゾール、2-チアゾールカルボキシアリルヒド、5-チアゾールメタノール、1, 2, 3-チアジアゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾイミダゾール-2-カルバミン酸、（2-ベンゾイミダゾリル）アセトトリル、5-ベンゾイミダゾールカルボン酸、2-ベンゾイミダゾールエタノール、2-ベンゾイミダゾールプロピオン酸、2-メルカプトベンゾイミダゾールが挙げられる。これらを単独または複数混合して用いることができる。

【0051】(6)アジン化合物本発明において用いられるアジン化合物は水溶性であり、6員複素環であり、環内に少なくとも二以上のヘテ

ロ原子を有し、少なくとも一つのヘテロ原子が窒素である化合物を意味する。特に、ヘテロ原子が、2個または3個のものが好ましく、ヘテロ原子が窒素、酸素、または硫黄から選択されるものが好ましい。また、カルボキシ基、低級アルキル（例えば、炭素数1〜6、好ましくは炭素数1〜4のアルキル）を置換基として有していてもよい。それらの具体例としては、ピラジン、ピラジンアミド、ヘキサヒドロピラジン、3-エチル-2, 6-ジメチルピラジン、ピラジン-2, 3-ジカルボン酸、ピラジンカルボニトリル、2, 3-ピラジンジカルボニトリル、2, 3-ピラジンカルボキシアミド、2, 3-ピラジン無水ニカルボン酸、ピラジンエタンチオール、トリアジン、シアヌル酸、シアヌル酸メチル、メラミン、トリチオシアヌル酸、ピリダジン、4-ピリダジンカルボン酸、シトシン、シトシン-5-カルボン酸が挙げられる。これらを単独または複数混合して用いることができる。

#### 【0052】(7) アミジン誘導体

本発明において用いられるアミジン誘導体は水溶性であり、好ましくはグアニジン誘導体を意味する。アミジン誘導体の具体例としては、グアニジン、1-メチル-3-ニトロ-1-ニトロソグアニジン、1-アミル-3-ニトロ-1-ニトロソグアニジン、ニトログアニジン、スルファグアニジン、グアニジン酢酸、グアニジン、アミノグアニジン、カナバニン、アルギニンコハク酸、アルギニン、ビグアニドが挙げられる。これらを単独または複数混合して用いることができる。

#### 【0053】(8) プリン誘導体

本発明において用いられるプリン誘導体は水溶性であり、具体例としては、プリン、プリンボシド、2-アミノ-6-メルカプトプリン、6-(メチルチオ)プリンボシド、6-ベンジルアミノプリン、キサンチン、グアニン、2'-デオキシグアニン、グアノシン、O-メチルグアニン、メチルグアニン、カフェイン、キサンチン、テオフィリン、テオブロミン、アデニン、アデノシン、2'-デオキシアデニン、N-ベンジル-9-(2-ニトロヒドロキシニル)アデニン、アデニン-3-リン酸が挙げられる。これらを単独または複数混合して用いることができる。

【0054】本発明によるインク組成物には、さらに必要に応じてインクジェット記録用インクに一般的に用いられる助剤を添加することもできる。例えば、浸透促進剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、ヒドロトロピー剤、保湿剤、pH調整剤、防カビ剤、キレート剤、防腐剤、防錆剤等を添加することができる。

【0055】浸透促進剤としては、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール等の低級アルコール類、エチレングリコールモノブチルエーテル等のセロソルブ類、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等のカ

ルビトール類、界面活性剤等を挙げることができる。

【0056】また、表面張力調整剤としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、グリセリン、ジエチレングリコール等のアルコール類、ノニオン、カチオン、アニオン、あるいは両性界面活性剤を挙げることができる。

【0057】また、ヒドロトロピー剤としては、尿素、アルキル尿素、エチレン尿素、プロピレン尿素、チオ尿素、グアニジン酸塩、ハロゲン化テトラアルキルアンモニウム等が好ましい。

【0058】保湿剤としては、グリセリン、ジエチレングリコール等を水溶性有機溶剤と兼ねるものとして添加することもできる。更に、マルチトール、ソルビトール、グルコノラクトン、マルトース等の糖類を添加することもできる。

【0059】pH調整剤として、上記した塩基性物質を兼ねて添加することができる。

【0060】また、本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、上記耐水性付与剤以外の水溶性樹脂を含んでなることができる。そのような水溶性樹脂としては、ノニオン性水溶性樹脂が好ましく、例えば、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシエチルメタクリレート等のポリメタクリル酸ヒドロキシエステル、ポリビニルピリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール等が用いられる。これらの水溶性樹脂の添加によってインク組成物をさらに安定化させることができる。

#### 【0061】二液を用いたインクジェット記録方法

本発明の第四の態様によるインクジェット記録方法は、記録媒体に反応液とインク組成物とを印刷する工程を含んでなるものである。

【0062】本発明によるインクジェット記録方法にあつては、反応液とインク組成物とが接触することで良好な画像が実現できる。以下は仮定であつてこれによって本発明が限定的に解釈されないことを条件にその理由を述べれば次の通りである。反応液とインク組成物とが接触すると、上記したように耐水性付与剤が、インク組成物中の着色剤、後記する場合によつて含まれる樹脂エマルジョン、その他の成分の溶解およびまたは分散状態を破壊し、それを凝集させると考えられる。これらの凝集物が着色剤の記録媒体への浸透を抑制すると考えられる。その結果、色濃度の高い、にじみ、印刷ムラの少ない画像を実現するものと考えられる。また、カラー画像においては、異なる色の境界領域での不均一な色じり、すなわちカラーブリードを有効に防止できるとの利点も有する。

【0063】さらに、耐水性付与剤は、反応液中では安定的に溶解しているが、この反応液をインク組成物とともに記録媒体上に付着させると、耐水性付与剤はインク組成物に含まれる着色剤と静電的な相互作用を生じ、一

方でこの樹脂は記録媒体とも相互作用を生じ、記録媒体上に安定的に固定され得る。記録媒体への樹脂の固定化に伴い、着色剤も樹脂と共に記録媒体に固定され、画像の耐水性が付与されると考えられる。また、着色剤が記録媒体に良好に固定される結果、にじみおよびカラーブリードの少ない画像が実現できると考えられる。さらに好ましいことは、式(1)で表される耐水性付与剤を含んだ反応液と染料を含んだインク組成物とを組み合わせることで耐水性においても大きな改善が図られた。従来、カチオン性水溶性樹脂として用いられてきたポリアリルアミンと染料との組み合わせは、その耐水性において染料独自の特性より劣化させるという点で不利であった。しかし、本発明にあつては、式(1)で表される耐水性付与剤を用いることにより、画像の耐水性を保持しつつ染料単独の耐水性を維持できるといふ、従来の組み合わせでは為し得なかった点を改善するものである。

【0064】反応液とインク組成物を記録媒体に適用する順序としては、いずれが先であってもよく、すなわち反応液を記録媒体に付着させた後この記録媒体にインク組成物を付着させる方法、インク組成物を付着させた後反応液を付着させる方法、さらに反応液とインク組成物をその射出直前または直後に混合する方法のいずれも好適に行うことができる。

【0065】反応液の記録媒体への付着に関しては、インク組成物を付着させる場所における選択的に反応液を付着させるという方法及び、紙面全体に反応液を付着させる方法のいずれの態様であってもよい。前者が反応液の消費量を必要最小限に抑えることができ経済的であるが、反応液とインク組成物双方を付着させる位置にある程度の精度が要求される。一方、後者は、前者に比べ反応液およびインク組成物の付着位置の精度の要求は緩和されるが、紙面全体に大量の反応液を付着させることとなり、乾燥の際、紙がカールしやすい。従つて、いずれの方法を採用するかは、インク組成物と反応液との組み合わせを考慮して決定されてよい。前者の方法を採用する場合、反応液の付着は、インクジェット記録方法によることが可能である。

#### 【0066】(a) 反応液

本発明の第四の態様において用いられる反応液は、基本的にインク組成物と接触したとき凝集物を生じさせる上記耐水性付与剤を含んでなる。本発明において反応液としては、上記の通りインク組成物中の染料あるいは顔料、場合によって樹脂エマルジョン、その他の成分の分散および/または溶解状態を破壊し、凝集させ得るものである。

【0067】反応液への上記耐水性付与剤の添加量は上記効果が得られる範囲で適宜決定されてよいが、反応液に対して0.2〜20重量%組成物中好ましく、より好ましくは0.5〜10重量%程度である。

【0068】また、本発明の好ましい態様によれば、酸

性物質を含んでなることができる。この酸性物質としては、塩酸、臭素酸、フッ酸、硫酸、リン酸、硝酸などの無機酸、あるいは酢酸、プロピオン酸、 $n$ -酪酸、 $i$ s $o$ -酪酸、 $n$ -吉草酸、グリコール酸、グルコン酸、乳酸、トレンスルホン酸などの有機酸が挙げることができる。

【0069】また、本発明の好ましい態様によれば、塩基性物質を含んでなることができる。塩基性物質としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化ストロンチウム、水酸化ラジウム、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、アンモニア等の無機塩基、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、tert-ブチルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、イソプロピルアミン、sec-ブチルアミン、ペンチルアミン等のモノ-、ジ-あるいはトリ-低級アルキルアミン類、3-エトキシプロピルアミン、または3-メトキシプロピルアミン等の低級アルキル低級ヒドロキシルコキアミン類、3-エトキシプロピルアミン、または3-メトキシプロピルアミン等の低級アルキル低級アルコキシアミン類、2-アミノエタノール、2-(ジメチルアミノ)エタノール、2-(エチルアミノ)エタノール、ジエタノールアミン、 $N$ -ブチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、またはトリイソプロパノールアミン等のモノ-、ジ-あるいはトリ-低級ヒドロキシルアミン類、イミドビスプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノプロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロパジアミン、メチルイミドビスプロピルアミン等の有機アミンを挙げることができる。

【0070】また、本発明の好ましい態様によれば、本発明による反応液は、上記耐水性付与剤以外の水溶性樹脂を含んでなることができる。そのような水溶性樹脂としては、ノニオン性水溶性樹脂が好ましく、例えば、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシエチルメタクリレート等のポリメタクリル酸とヒドロキシエステル、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール等が用いられる。これらの水溶性樹脂の添加によって反応液をさらに安定化させることができる。

【0071】さらに本発明によるインクジェット記録方法における反応液には、多価金属塩を含んでなることができる。その好ましい例としては、二価以上の多価金属イオンとこれら多価金属イオンに結合する陰イオンとから構成され、水に可溶な塩が挙げられる。多価金属イオンの具体例としては、 $Ca^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$  などの二価金属イオン、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$  などの三価金属イオンがあげられる。陰イオンとしては、 $Cl^{-}$ 、硝酸イオン、 $I^{-}$ 、 $Br^{-}$ 、 $C$

10. およびカルボン酸イオンなどがあげられる。

【0072】とりわけ、Ca<sup>2+</sup>またはMg<sup>2+</sup>より構成される金属塩は、反応液のpH、得られる印刷物の品質という二つの観点から、好適な結果を与える。

【0073】これら多価金属塩の反応液中における濃度は印刷品質、目詰まり防止の効果が得られる範囲で適宜決定されてよいが、好ましくは0.1〜40重量%程度であり、より好ましくは5〜25重量%程度である。

【0074】本発明の好ましい態様においては、反応液に含まれる多価金属塩は、二価以上の多価金属イオンと、これら多価金属イオンに結合する硝酸イオンまたはカルボン酸イオンとから構成され、水に可溶なものである。

【0075】ここで、カルボン酸イオンは、好ましくは炭素数1〜6の飽和脂肪族モノカルボン酸または炭素数7〜11の炭素環式モノカルボン酸から誘導されるものである。炭素数1〜6の飽和脂肪族モノカルボン酸の好ましい例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピル酸、ヘキサ酸などが挙げられる。特に蟻酸、酢酸が好ましい。

【0076】このモノカルボン酸の飽和脂肪族炭化水素基上の水素原子は水酸基で置換されていてもよく、そのようなカルボン酸の好ましい例としては、乳酸が挙げられる。

【0077】さらに、炭素数6〜10の炭素環式モノカルボン酸の好ましい例としては、安息香酸、ナフトエ酸等が挙げられ、より好ましくは安息香酸である。

【0078】本発明の好ましい態様によれば、反応液は高沸点有機溶媒からなる潤滑剤を含んでもよい。高沸点有機溶媒は、反応液の乾燥を防ぐことによりヘッドの目詰まりを防止する。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタノール、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどがあげられる。

【0079】高沸点有機溶媒の添加量は特に限定されないが、好ましくは0.5〜40重量%程度であり、より

好ましくは2〜20重量%程度である。

【0080】本発明の好ましい態様によれば、反応液は低沸点有機溶剤を含んでもよい。低沸点有機溶剤の好ましい例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、iso-ブタノール、n-ペンタンールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、反応液の記録媒体上での乾燥時間を短くする効果がある。低沸点有機溶剤の添加量は0.5〜10重量%が好ましく、より好ましくは1.5〜6重量%の範囲である。

【0081】本発明の好ましい態様によれば、反応液は浸透剤を含んでもよい。浸透剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン界面活性剤等の各種界面活性剤、メタノール、エタノール、iso-プロピルアルコール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルなどがあげられる。

【0082】(b) インク組成物

本発明の第四の態様において用いられるインク組成物とは、モノクロ印刷を行う場合にはブラックインク組成物を意味し、さらにカラー印刷を行う場合にはカラーインク組成物、具体的にはイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、およびシアンインク組成物、更に場合によってブラックインク組成物を意味するものとする。

【0083】本発明において用いられるインク組成物は、少なくとも着色剤と水とを含んでなる。

【0084】本発明において用いられるインク組成物に含まれる着色剤としては、染料、顔料のいずれであってもよい。

【0085】染料は、水に溶解する有機性有色物質であり、カラーインデックスにおいて酸性染料、直接染料、反応染料、可溶性建築染料、または食品用色素に分類されているものが有用である。また、中性の水に不溶であってもアルカリ水に可溶であれば、カラーインデックスにおいて油溶染料、塩基性染料または顔料に分類される着色剤を用いることもできる。

【0086】染料およびアルカリ可溶性の顔料の具体例としては、本発明の第二の態様によるインク組成物について挙げたものが挙げられる。

【0087】顔料としては、特別な制限なしに無機顔料、有機顔料を使用することができる。無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、フーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造

されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノ顔料、アントラquin顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料系顔料（例えば、塩基性染料型キレート顔料、酸性染料型キレート顔料など）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アリンブラックなどを使用することもできる。

【0088】着色剤の存在量は適宜決定されようが、例えばインク組成物全重量に対して0.5〜20重量%の範囲で添加することが好ましい。この範囲にあることで、充分な光学濃度の印刷画像が実現でき、またインクジェット記録方式に適当な粘度に調整しやすいからである。

【0089】本発明の好ましい態様によれば、これら着色剤のうち顔料を分散剤または界面活性剤で、あるいは表面処理によりアニオン性の官能基を導入して、水性媒体中に分散できる形態にすることが好ましい。これによりインク組成物中に、顔料粒子を安定的に分散でき、一方で記録媒体上で反応液中の耐水性付与剤と導入された官能基との静電的な相互作用が発現して、にじみやカラーブリードの少ない鮮明な画像が実現できる。

【0090】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は樹脂エマルジョンを含んでのが好ましい。ここで、樹脂エマルジョンとは、連続相が水であり、分散相が次のような樹脂成分であるエマルジョンを意味する。分散相の樹脂成分としては、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェーラル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、などが好まれる。

【0091】本発明の好ましい態様によれば、この樹脂は親水性部分と疎水性部分とを併せ持つ重合体であるのが好ましい。また、これらの樹脂成分の粒子径はエマルジョンを形成する限り特に限定されないが、150nm程度以下が好ましく、より好ましくは5〜100nm程度である。

【0092】これらの樹脂エマルジョンは、樹脂モノマーを、場合によって界面活性剤とともに水中で分散重合することによって得ることができる。例えば、アクリル系樹脂またはスチレン-アクリル系樹脂のエマルジョンは、(メタ)アクリル酸エステル、または(メタ)アクリル酸エステルおよびスチレンを、界面活性剤とともに水中で分散重合させることによって得ることができる。樹脂成分と界面活性剤との混合の割合は、通常10:1〜5:1程度とするのが好ましい。

【0093】界面活性剤の使用量が前記範囲にあること

により良好なインクの耐水性、浸透性が得られる。界面活性剤は特に限定されないが、好ましい例としてはアニオン性界面活性剤（例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など）、ノニオン性界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど）があげられ、これらを単独または二種以上を混合して用いることができる。また、アセチレングリコール（オレフィンY、ならびにサーフィノール82、104、440、465、および485（いずれもAir Products and Chemicals Inc. 製））を用いることも可能である。

【0094】また、市販の樹脂エマルジョンを使用することも可能であり、例えばマイクロジェールE-1002、E-5002（スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ベイント株式会社製）、ボンコート4001（アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製）ボンコート5454（スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製）、SAE-1014（スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ゼオン株式会社製）、サイビノールSK-200（アクリル系樹脂エマルジョン、サイデン化学株式会社製）、などがあげられる。

【0095】本発明に使用するインクは、樹脂エマルジョンを、その樹脂成分がインクの0.1〜40重量%となるよう含有するのが好ましく、より好ましくは1〜25重量%の範囲である。

【0096】樹脂エマルジョンは、耐水性付与剤との相互作用により、着色成分の浸透を抑制し、さらに記録媒体への定着を促進する効果を有する。また、樹脂エマルジョンの種類によっては記録媒体上で皮膜を形成し、印刷物の耐擦性を向上させる効果も有する。

【0097】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は樹脂エマルジョン形態の熱可塑性樹脂を含んでのが好ましい。ここで、熱可塑性樹脂とは、軟化温度が50℃〜250℃、好ましくは60℃〜200℃、ものである。ここで、軟化温度という語は、熱可塑性樹脂のガラス転移点、融点、粘性率が $10^{-1}$ 〜 $10^{-4}$ ポアズになる温度、流動点、樹脂エマルジョンの形態にある場合その最低造膜温度（MFT）のうち最も低い温度を意味するものとする。本発明による方法の加熱工程では、記録媒体を熱可塑性樹脂の軟化温度以上の温度で加熱する。

【0098】また、これらの樹脂は、軟化または熔融温度以上に加熱され冷却された際に強固な耐水性、耐擦性の膜を形成するものが好ましい。

【0099】水不溶性の熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリエチルアクリル酸、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、クロロプレン共重合体、フッ素樹脂、フッ化ビニリデン、ポリオレフィン樹脂、セルロース、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、ポリスチレン、スチレン-アクリルアミド共重合体、ポリイソブチルアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアセタール、ポリアミド、ロジン系樹脂、ポリエチレン、ポリカーボネート、塩化ビニリデン樹脂、セルロース系樹脂、酢酸ビニル樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル-アクリル共重合体、塩化ビニル樹脂、ポリウレタン、ロジンエステル等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0100】低分子量の熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリエチレンワックス、モンタンワックス、アルコールワックス、合成酸化ワックス、 $\alpha$ オレフィン-無水マレイン酸共重合体、カルナバワックス等の動植物系ワックス、ラノリン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。

【0101】このような樹脂エマルジョンとして、公知の樹脂エマルジョンを用いることも可能であり、例えば特公昭62-1426号、特開平3-56573号、特開平3-79678号、特開平3-160068号、特開平4-18462号などに記載の樹脂エマルジョンをそのまま用いることができる。

【0102】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物はアルギン酸誘導体を含んでなるのが好ましい。アルギン酸誘導体の好ましい例としては、アルギン酸アルカリ金属塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩）アルギン酸有機塩（例えば、トリエタールアミン塩）、アルギン酸アンモニウム塩、等が挙げられる。

【0103】このアルギン酸誘導体のインク組成物への添加量は、好ましくは0.01〜1重量%程度であり、より好ましくは0.05〜0.5重量%程度である。

【0104】アルギン酸誘導体の添加により良好な画像が得られる理由は確定できないが、反応液に存在する耐水性付与剤が、インク組成物中のアルギン酸誘導体と反応し、着色剤の溶解あるいは分散状態を変化させ、着色剤の記録媒体への定着が促進されることに起因するものと考えられる。

【0105】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は有機溶媒を含んでなるのが好ましい。この有機溶媒は、好ましくは低沸点有機溶剤であり、その好ましい例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*i*-s-*n*-プロピルアルコール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*i*-s-*n*-ブタノール、*n*-ペンタノールなどがあげられる。

特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。

【0106】また、本発明の好ましい態様によれば、本発明の第四の態様による方法に使用されるインク組成物は、さらに高沸点有機溶媒からなる副溶剤を含んでなるのが好ましい。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミンなどがあげられる。

【0107】これら湿潤剤の添加量は、インクの0.5〜40重量%が好ましく、より好ましくは2〜20重量%の範囲である。また、低沸点有機溶剤の添加量はインクの0.5〜10重量%が好ましく、より好ましくは1.5〜6重量%の範囲である。

【0108】本発明に用いられる、インク組成物は分散剤および界面活性剤を含むことができる。界面活性剤の例としては、前記樹脂エマルジョンの説明で記載した各種の界面活性剤が挙げられる。

【0109】本発明の好ましい態様によれば、インク組成物は糖を含有してなることも可能である。糖類の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシニール、（ソルビット）、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 $\alpha$ -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。

【0110】また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{OH})\text{C}(\text{CHOH})\text{nCH}_2\text{OH}$ （ここで、 $\text{n}=2\sim5$ の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマ



ルチオール、ソルビット含有があげられる。

【0111】これら糖類の含有量は、インクの0.1～40重量%、好ましくは0.5～30重量%の範囲が適当である。

【0112】その他、必要に応じて、pH調整剤、防腐剤、防かび剤等を添加しても良い。

【0113】本発明の好ましい態様によれば、この本発明の第四の態様によるインクジェット記録方法におけるインク組成物として、本発明の第二の態様によるインク組成物を用いることが出来る。これによって、より耐水性、耐光性に優れ、かつよりにじみの少ない高品質の画像を得ることが出来る。

【0114】(c)インクジェット記録装置本発明の第四の態様によるインクジェット記録方法を実施するインクジェット記録装置について以下、図面を用いて説明する。

【0115】図1のインクジェット記録装置は、インク組成物および反応液をタンクに収納し、インク組成物および反応液がインクチューブを介して記録ヘッドに供給される態様である。すなわち、記録ヘッド1とインクタンク2とがインクチューブ3で連通される。ここで、インクタンク2は内部が区切られてなり、インク組成物、場合によって複数のカラーインク組成物の部屋と、反応液の部屋とが設けられてなる。

【0116】記録ヘッド1は、キャリッジ4に沿って、モータ5で駆動されるタイミングベルト6によって移動する。一方、記録媒体である紙7はプラテン8およびガイド9によって記録ヘッド1と対面する位置に置かれる。なお、この態様においては、キャップ10が設けられる。このキャップ10には吸引ポンプ11が連結され、いわゆるクリーニング操作を行う。吸引されたインク組成物はチューブ12を介して廃インクタンク13に溜め置かれる。

【0117】記録ヘッド1のノズル面の拡大図を図2に示す。1bで示される部分が反応液のノズル面であって、反応液が吐出されるノズル21が縦方向に設けられてなる。一方、1cで示される部分がインク組成物のノズル面であって、ノズル22、23、24、25からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。

【0118】さらにこの図2に記載の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を図3を用いて説明する。記録ヘッド1は矢印A方向に移動する。その移動の間に、ノズル面1bより反応液が吐出され、記録媒体7上に帯状の反応液付着領域31を形成する。次に記録媒体7が紙送り方向矢印Bに所定量移送される。その間記録ヘッド1は図中で矢印Aと逆方向に移動し、記録媒体7の左端の位置に戻る。そして、既に反応液が付着している反応液付着領域にインク組成物を印刷し、印刷領域32を

形成する。

【0119】また、図4に記載のように記録ヘッド1において、ノズルを全て横方向に並べて構成することも可能である。図中で、41aおよび41bは反応液の吐出ノズルであり、ノズル42、43、44、45からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。このような態様の記録ヘッドにおいては、記録ヘッド1がキャリッジ上を往復する往路、復路いずれにおいても印刷が可能である点で、図2に示される記録ヘッドを用いた場合よりも速い速度での印刷が期待できる。

【0120】さらに反応液とインク組成物の表面張力を好ましくは前記のように調節することにより、これらの付着順序にかかわらず、高品質の画像がより一定して得られる。この場合反応液の吐出ノズルを1つとすることもでき(例えば図中で41bのノズルを省くことができる)、さらなるヘッドの小型化と印刷の高速化が達成できる。

【0121】さらに、インクジェット記録装置には、インク組成物の補充がインクタンクであるカートリッジを取り替えることで行われるものがある。また、このインクタンクは記録ヘッドと一体化されたものであってもよい。

【0122】このようなインクタンクを利用したインクジェット記録装置の好ましい例を図5に示す。図中で図1の装置と同一の部材については同一の参照番号を付した。図5の態様において、記録ヘッド1aおよび1bは、インクタンク2aおよび2bと一体化されてなる。記録ヘッド1aまたは1bをそれぞれインク組成物および反応液を吐出するものとする。印刷方法は基本的に図1の装置と同様であってよい。そして、この態様において、記録ヘッド1aとインクタンク2aおよび記録ヘッド1aおよびインクタンク2bは、キャリッジ4上をとにも移動する。

【0123】

【実施例】以下本発明を以下の実施例によって詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0124】実施例A

合成例A1：耐水性付与剤A1の調製

温度計、攪拌装置、窒素導入管および逆流冷却管を付けた100mlのフラスコに、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドを15.0g、2、4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを0.57g、酢酸n-ブチルを2.0g、仕込んだ後に、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)0.44gを溶解した酢酸n-ブチル2.0gを加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら昇温し80℃に4時間保った後、95℃に昇温しさらに2時間反応を続けた。室温まで冷却

後、約 5.6 g の淡黄色透明溶液を得た。溶媒を減圧で留去し、残った粘性の高い液体をメチルエチルケトンに溶解し、メチルエチルケトンへキサン系で再沈殿を繰り返し、沈降物を乾燥させ 1.3 g の固形物を得た。

【0125】さらに温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた 100 ml のフラスコに、水 10.0 g と上記固形物 5.0 g を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら昇温し 9.0℃ に 2 時間保った後、室温まで冷却し約 1.5 g の淡黄色透明溶液を得た。溶媒を減圧で留去し、メチルエチルケトンに再溶解し、メチルエチルケトンへキサン系で再沈殿を繰り返し、沈降物を乾燥させ 4.8 g の固形分を得た。GPC 測定の結果、ポリエチレングリコール換算で重量平均分子量は 9.400、数平均分子量は 5.100 であった。

【0126】合成例 A2: 耐水性付与剤 A2 の調製  
温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた 100 ml のフラスコに、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドを 1.4 g、塩化トリメチルアミノプロピルアクリルアミドの 7.5 重量%水溶液を 1.3 g、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを 0.90 g、N、N-ジメチルホルムアミドを 20.0 g 仕込んだ後に、ジメチル 2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) 1.09 g を溶解した N、N-ジメチルホルムアミド 20.0 g を加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら昇温し 8.0℃ に 4 時間保った後、9.5℃ に昇温しさらに 2 時間反応を続けた。室温まで冷却後、約 5.7 g の淡黄色透明溶液を得た。溶媒を減圧で留去し、残った粘性の高い液体をメチルエチルケトンに溶解し、メチルエチルケトンへキサン系で再沈殿を繰り返し、沈降物を乾燥させて 1.2 g の固形物を得た。

【0127】さらに温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた 100 ml のフラスコに、水 20.0 g と上記固形物 1.0 g を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら昇温し 9.0℃ に 2 時間保った後、室温まで冷却し約 3.0 g の淡黄色透明溶液を得た。溶媒を減圧で留去し、メチルエチルケトンに再溶解し、メチルエチルケトンへキサン系で再沈殿を繰り返し、沈降物を乾燥させ 9.6 g の固形分を得た。GPC 測定の結果、ポリエチレングリコール換算で重量平均分子量は 4.200、数平均分子量 2.800 であった。

【0128】合成例 A3: 耐水性付与剤 A3 の調製  
温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた 500 ml のフラスコに、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドを 5.2 g、塩化トリメチルアミノプロピルアクリルアミドの 7.5 重量%水溶液を 2.3 g、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを 4.0 g、N、N-ジメチルホルムアミドを 13.0 g 仕込んだ後に、ジメチル 2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) 5.0 g を溶解した N、N-ジメチルホルムアミド 20 g を加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら昇温し 8.0℃ に 4 時間保った後、9.5℃ に昇温しさらに 2 時間反応を続けた。室温まで冷却後、約 7.7 g の淡黄色溶液を得た。溶媒を減圧で留去し、残った粘性の高い液体をアセトンに溶解し、アセトンへキサン系で再沈殿を繰り返し、沈降物を乾燥させて 1.3 g の固形分を得た。GPC 測定の結果、ポリエチレングリコール換算で重量平均分子量は 6.000、数平均分子量 2.200 であった。

【0132】合成例 A6: 耐水性付与剤 A6 の調製  
温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた 100 ml のフラスコに、N、N-ジメチルアミノ

メチルホルムアミド 20 g を加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら昇温し 8.0℃ に 4 時間保った後、9.5℃ に昇温しさらに 2 時間反応を続けた。室温まで冷却後、約 2.3 g の淡黄色透明溶液を得た。溶媒を減圧で留去し、残った粘性の高い液体をメチルエチルケトンに溶解し、メチルエチルケトンへキサン系で再沈殿を繰り返し、沈降物を乾燥させて 4.0 g の固形物を得た。

【0129】さらに温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた 100 ml のフラスコに、水 20.0 g と上記固形物 1.0 g を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら昇温し 9.0℃ に 2 時間保った後、室温まで冷却し約 3.0 g の淡黄色透明溶液を得た。溶媒を減圧で留去し、メチルエチルケトンに再溶解し、メチルエチルケトンへキサン系で再沈殿を繰り返し、沈降物を乾燥させ 9.2 g の固形分を得た。GPC 測定の結果、ポリエチレングリコール換算で重量平均分子量は 4.800、数平均分子量 3.200 であった。

【0130】合成例 A4: 耐水性付与剤 A4 の調製  
温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた 100 ml のフラスコに、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドを 1.5 g、2, 4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを 0.57 g、メタノールを 20.0 g 仕込んだ後に、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸) 0.54 g を溶解したメタノール 20.0 g を加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら昇温し沸点で 15 時間反応させた。室温まで冷却後、約 5.0 g の淡黄色透明溶液を得た。溶媒を減圧で留去し、残った粘性の高い液体をメチルエチルケトンに溶解し、メチルエチルケトンへキサン系で再沈殿を繰り返し、沈降物を乾燥させ 1.3 g の固形物を得た。GPC 測定の結果、ポリエチレングリコール換算で重量平均分子量は 8.900、数平均分子量は 4.700 であった。

【0131】合成例 A5: 耐水性付与剤 A5 の調製  
温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた 200 ml のフラスコに、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドを 1.5 g、3-メルカプトプロピオン酸を 0.50 g、酢酸 n-ブチルを 6.0 g 仕込んだ後に、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン) 2.00 g を投入し攪拌溶解した。窒素雰囲気下で攪拌しながら昇温し 8.0℃ に 4 時間保った後、9.5℃ に昇温しさらに 2 時間反応を続けた。室温まで冷却後、約 7.7 g の淡黄色溶液を得た。溶媒を減圧で留去し、残った粘性の高い液体をアセトンに溶解し、アセトンへキサン系で再沈殿を繰り返し、沈降物を乾燥させて 1.3 g の固形分を得た。GPC 測定の結果、ポリエチレングリコール換算で重量平均分子量は 6.000、数平均分子量 2.200 であった。

【0132】合成例 A6: 耐水性付与剤 A6 の調製  
温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた 100 ml のフラスコに、N、N-ジメチルアミノ

エチルアクリルアミドを12.5g、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ベンテンを0.83g、酢酸n-ブチルを20.0g仕込んだ後にジメチル2,2'-アソビス(2-メチルプロピオネート)0.41gを溶解した酢酸n-ブチル20.0gを加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら昇温し80℃に4時間保った後、95℃に昇温しさらに2時間反応を続けた。室温まで冷却後、約5.6gの淡黄色透明溶液を得た。溶媒を減圧で留去し、残った粘性の高い液体をメチルエチルケトンに溶解し、メチルエチルヘキサン系で再沈殿を繰り返して、沈殿物を乾燥させ12.0gの固形分を得た。

【0133】さらに温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた100mlのフラスコに、水20.0gに上記固形物10.0gを仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら昇温し90℃に20時間保った後、室温まで冷却し約30gの淡黄色透明溶液を得た。溶媒を減圧で留去し、メチルエチルケトンに再溶解し、メチルエチルケトンヘキサン系で再沈殿を繰り返して、沈殿物を乾燥させ9.0gの固形分を得た。GPC測定の結果、ポリエチレングリコール換算で重量平均分子量は6,700、数平均分子量3,800であった。

【0134】合成例A7:耐水性付与剤A7の調製  
2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ベンテンの添加量を1.13gに変えた以外は合成例A1と同様に反応及び精製を行った。乾燥後の収量は4.5gであった。生成物のGPC測定の結果、ポリエチレングリコール換算で重量平均分子量は4,600、数平均分子量2,700であった。

【0135】合成例A8:耐水性付与剤A8の調製  
温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた100mlのフラスコに、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドを15.0g、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ベンテンを0.83g、酢酸n-ブチルを20.0g仕込んだ後に、ジメチル2,2'-アソビス(2-メチルプロピオネート)0.41gを溶解した酢酸n-ブチル20.0gを加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら昇温し80℃に4時間保った後、95℃に昇温しさらに2時間反応を続けた。室温まで冷却後、約5.6gの淡黄色透明溶液を得た。溶媒を減圧で留去し、残った粘性の高い液体をメチルエチルヘキサン系で再沈殿を繰り返して、沈殿物を乾燥させ12.9gの固形分を得た。

【0136】さらに温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた100mlのフラスコに、水20.0gに上記固形物10.0gを仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら昇温し90℃に20時間保った後、室温まで冷却し約31gの淡黄色透明溶液を得た。溶媒を減圧で留去し、メチルエチルヘキサン系で再沈殿を繰り返して、沈殿物を乾燥させ9.4gの固形分を得た。GPC測定の結果、ポリエチレングリ

コール換算で重量平均分子量は7,000、数平均分子量4,000であった。

【0137】合成例A9:耐水性付与剤A9の調製  
温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた100mlのフラスコに、合成例A1で得られた生成物5.0gを仕込み、メチルエチルケトン10.0g、メタノール10.0gで溶解した。この溶液を攪拌しながら、ヨウ化メチル0.22gを徐々に添加した。添加後昇温し60℃で8時間反応した。室温まで冷却後、約24gの淡黄色透明溶液を得た。溶媒を減圧で留去し、メタノールに溶解し、メタノール-アセトン系で再沈殿を繰り返して、沈殿物を乾燥させ3.5gの固形分を得た。GPC測定の結果、ポリエチレングリコール換算で重量平均分子量は8,600、数平均分子量5,300であった。

【0138】例A1:インクセットA1の調製  
2.0gの合成例A1で調製した耐水性付与剤A1に、C.1. アシッドブラック24を4g、グリセリンを11g、2-ヒロリジンンを5g、およびジエチレングリコールモノブチルエーテルを10g加え、さらに超純水を加えて総量を100gとし、ブラックインクA1を得た。

【0139】また、前記染料をC.1. アシッドイエロー23としてこれを3gに、C.1. アシッドレッド13としてこれを2gに、またはC.1. アシッドブルー9としてこれを2.5gに変更した以外は上記と同様にして、イエローインクA1、マゼンタインクA1およびシアンインクA1を得た。

【0140】これら四種のインクを合わせてインクセットA1とする。

【0141】例A2:インクセットA2の調製  
3.0gの合成例A2で調製した耐水性付与剤A2に、C.1. アシッドブラック1を3.5g、ジエチレングリコールを12g、1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン5g、尿素を5g、トリエチレングリコールモノブチルエーテルを7g、および水酸化カリウムを0.1g加え、超純水を加えて総量を100gとし、ブラックインクA2を得た。

【0142】また、前記染料をC.1. アシッドイエロー17としてこれを3.0gに、C.1. アシッドレッド1としてこれを2.5gに、またはC.1. ダイレクトブルー86としてこれを4.0gに変更した以外は上記と同様にして、イエローインクA2、マゼンタインクA2およびシアンインクA2を得た。

【0143】これら四種のインクを合わせてインクセットA2とする。

【0144】例A3:インクセットA3の調製  
2.0gの合成例A3で調製した耐水性付与剤A3に、C.1. ダイレクトブラック32を4.5g、グリセリンを9g、チオグリコールを5g、ジエチレングリ

ールモノブチルエーテルを 5 g、N-メチルイミダゾールを 10 g、トリエタノールアミンを 0.9 g、水酸化ナトリウムを 0.2 g、およびサーフィノール 465 (商品名、エー・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製) を 1 g を加え、超純水を加えて総量を 100 g とし、ブラックインク A3 を得た。

【0145】また、前記染料をダイワ J1 イエロー 214 H L (商品名、ダイワ化成株式会社製、C. 1. ダイレクトイエロー 86) としてこれを 2 g に、パラチンファーストピンク B N I としてこれを 6 g に、または C. 1. ダイレクトブルー 199 としてこれを 3.5 g に変更した以外は上記と同様にして、イエローインク A3、マゼンタインク A3 およびシアンインク A3 を得た。

【0146】これら四種のインクを合わせてインクセット A3 とする。

【0147】例 A4: インクセット A4 の調製

1. 8 g の合成例 A4 で調製した耐水性付与剤 A4 に、C. 1. ダイレクトブラック 32 を 4.5 g、グリセリンを 9 g、トリエチレングリコールを 5 g、マルクトールを 5 g、L-ヒスチジン を 3 g、トリエタノールアミンを 0.6 g、エタノールを 2.5 g、およびサーフィノール 465 (商品名、エー・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製) を 1 g を加え、超純水を加えて総量を 100 g とし、ブラックインク A4 を得た。

【0148】また、前記染料をダイワ J1 イエロー 214 H L (商品名、ダイワ化成株式会社製、C. 1. ダイレクトイエロー 86) としてこれを 2 g に、パラチンファーストピンク B N I としてこれを 6 g に、または C. 1. ダイレクトブルー 199 としてこれを 3.5 g に変更した以外は上記と同様にして、イエローインク A4、マゼンタインク A4 およびシアンインク A4 を得た。

【0149】これら四種のインクを合わせてインクセット A4 とする。

【0150】例 A5: インクセット A5 の調製

2. 7 g の合成例 A5 で調製した耐水性付与剤 A5 に、C. 1. ダイレクトブラック 19 を 6 g 溶解し、チオグリコールおよびジエチレングリコールモノエチルエーテルを各々 10 g ずつ加え、さらに超純水を加えて総量を 100 g とし、ブラックインク A5 を得た。

【0151】また、前記染料を、MY123 (商品名、有本化学製) としてこれを 3.2 g に、サビニルピンク 6 B L S (商品名、クラリアントジャパン製) としてこれを 3.2 g に、またはバリファーストブルー 1605 としてこれを 3 g に変更した以外は上記と同様にして、イエローインク A5、マゼンタインク A5 およびシアンインク A5 を調製した。

【0152】これら四種のインクを合わせてインクセット A5 とする。

【0153】例 A6: インクセット A6 の調製

3. 2 g の合成例 A6 で調製した耐水性付与剤 A6 に、C. 1. フードブラック 2 を 6 g、グリセリンを 12 g、トリエチレングリコールモノブチルエーテルを 10 g、ジエチレングリコールを 5 g、グアニジン 3.0 g、およびノニオン性界面活性剤サーフィノール 465 を 1.2 g 混合し、超純水を加えて総量を 100 g とし、ブラックインク A6 を得た。

【0154】また、前記染料を C. 1. アシッドイエロー 23 としてこれを 5 g に、または C. 1. アシッドレッド 249 としてこれを 2.5 g に、または C. 1. ダイレクトブルー 86 としてこれを 4 g に変更した以外は上記と同様にして、イエローインク A6、マゼンタインク A6、およびシアンインク A6 を調製した。これら四種のインクを合わせてインクセット A6 とする。

【0155】例 A7: インクセット A7 の調製

5. 0 g の合成例 A7 で調製した耐水性付与剤 A7 に、C. 1. アシッドブラック 1 を 5.0 g、グリセリンを 10 g、2-ピロリジノン を 5 g、トリエチレングリコールモノブチルエーテルを 10 g を加え、超純水を加えて総量を 100 g とし、ブラックインク A7 を得た。

【0156】また、前記染料を C. 1. アシッドイエロー 17 としてこれを 3.0 g に、C. 1. アシッドレッド 1 としてこれを 2.5 g に、または C. 1. ダイレクトブルー 86 としてこれを 4.0 g に変更した以外は上記と同様にして、イエローインク A7、マゼンタインク A7 およびシアンインク A7 を得た。

【0157】これら四種のインクを合わせてインクセット A7 とする。

【0158】例 A8: インクセット A8 の調製

2. 8 g の合成例 A8 で調製した耐水性付与剤 A8 を用い、保湿剤としてチオ尿素 5 g とジエチレングリコール 5 g を追加する以外は例 A1 と同様にして、ブラックインク A8、イエローインク A8、マゼンタインク A8、シアンインク A8 を調製した。

【0159】これら四種のインクを合わせてインクセット A8 とする。

【0160】例 A9: インクセット A9 の調製

耐水性付与剤として、1.0 g の合成例 A1 で調製した耐水性付与剤 A1 と 2.2 g の合成例 A7 で調製した耐水性付与剤 A7 を用いる以外は、例 A7 と同様にして、ブラックインク A9、イエローインク A9、マゼンタインク A9、シアンインク A9 を調製した。

【0161】これら四種のインクを合わせてインクセット A9 とする。

【0162】例 A10: インクセット A10 の調製  
耐水性付与剤として、2.7 g の合成例 A9 で調製した耐水性付与剤 A9 を用い、尿素 5 g を 2- (ジメチルアミノ) エタノール 5 g に変更した以外は、例 A2 と同様にして、ブラックインク A10、イエローインク A1

0、マゼンタインクA10、シアンインクA10を調製した。

【0163】これら四種のインクを合わせてインクセットA10とする。

【0164】例A11：インクセットA11の調製  
合成例A7で調製した耐水性付与剤A7を3.5gに、C.1.ダイレクトブラック195を6g、グリセリンを12g、トリエチレングリコールモノブチルエーテルを10g、テトラエチレングリコールを5g、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン4g、ノニオン性界面活性剤サーフィノール465を1g、超純水を加えて総量を100gとして、ブラックインクA11を得た。

【0165】また、前記染料をC.1.アシッドイエロー23としてこれを5gに、またはC.1.アシッドレッド249としてこれを2.5gに、またはC.1.ダイレクトブルー86としてこれを4gに変更した以外は上記と同様に、イエローインクA11、マゼンタインクA11、およびシアンインクA11を調製した。

【0166】これら四種のインクを合わせてインクセットA11とする。

【0167】例A12（比較例）：インクセットA12の調製

耐水性付与剤A1を使用しないこと以外は例A1と同様に、ブラックインクA12、イエローインクA12、マゼンタインクA12、およびシアンインクA12を得た。これら四種のインクを合わせてインクセットA12とする。

【0168】例A13（比較例）：インクセットA13の調製

耐水性付与剤A1をSP-200（商品名、ポリエチレニミン、株式会社日本触媒製）に変更した以外は例A1と同様に、ブラックインクA13、イエローインクA13、マゼンタインクA13、およびシアンインクA13を得た。これら四種のインクを合わせてインクセットA13とする。

【0169】例A14（比較例）：耐水性付与剤A10及びインクセットA14の調製

温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた500mlのフラスコに、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドを19.7g、塩化トリメチルアミノプロピルアクリルアミドの75重量%水溶液を8.1.3g、2.4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを4.0g、N、N-ジメチルホルムアミドを13.0g仕込んだ後に、ジメチル、2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）5.0gを溶解したN、N-ジメチルホルムアミド20gを加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら昇温し80℃に4時間保った後、95℃に昇温しながら2時間反応を続けた。室温まで冷却後、約26.0gの淡黄色溶液を得た。溶媒を減圧で留去し、残った粘性の高い液体をメタノールに溶解し、メタノール-ア

セトン系で再沈殿を繰り返し、沈降物を乾燥させて60.1gの固形物を得た。さらに温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた100mlのフラスコに、水20.0gに上記固形物10.0gを仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら昇温し90℃に20時間保った後、室温まで冷却し約30gの淡黄色透明溶液を得た。溶媒を減圧で留去し、メタノールに再溶解し、メタノール-アセトン系で再沈殿を繰り返して、沈降物を乾燥させ8.1gの固形分を得た。GPC測定の結果、ポリエチレングリコール換算で重量平均分子量は4,600、数平均分子量3,100であった。

【0170】上記合成法により単位（a）が30mol%である、耐水性付与剤A10を得た。この耐水性付与剤の2.0gを用いた以外は、例A3と同様に、ブラックインクA14、イエローインクA14、マゼンタインクA14、およびシアンインクA14を得た。これら四種のインクを合わせてインクセットA14とする。

【0171】インク組成物の性能評価試験

上記で調製したインク組成物を以下の方法で評価した。

20 【0172】なお、プリンタとして、インクジェット記録方式プリンタ（セイコーエプソン株式会社製カラープリンタMJ-5000C）を改良したものをを用いた。また、インクは、5μmフィルターで濾過してから評価に用いた。

【0173】評価試験A1：耐水性

記録媒体としてA4サイズの酸性普通紙（商品名：ゼロックスP、富士ゼロックス株式会社製）上に3.5cm（非記録部分）おきに各色1.5cm幅のフルベタ印刷と文字印刷を行なった。印刷物を1時間自然放置した後に、水500mlに1時間浸漬した。浸漬後、24時間自然乾燥し、非記録部のインク移り濃度および記録部のインク残りを目視で評価した。その結果を次の基準で評価した。

【0174】評価A：非記録部は全く着色していない。

記録部にも変化はない。

評価B：非記録部に着色しているインクがあるが、実用上問題のないレベル。

評価C：非記録部にインクの付着が目立つ。記録部に濃度低下がある。

40 評価D：非記録部への着色と記録部の濃度低下が著しく、特に文字が消えてしまって判読できない場合がある。

【0175】評価試験A2：耐光性

評価試験1と同様の記録媒体とプリンタを用い、フルカラー画像を印刷した。

【0176】印刷物をJIS0841の日光試験の昼夜法にて耐光性を評価した。その結果を次の基準で評価した。

【0177】評価A：ブルースケールを基準として、耐水性付与剤を添加しないインクに対して等級変化が一級

未満である。

評価B：等級変化が一級あるいは二級である。

評価C：等級変化が三級を超える。

【0178】評価試験A3：環境安定性

インクを封入した容器を、60℃で1日放置、その後-30℃で1日放置を繰り返すサイクルに10回曝露した。その後、析出物の発生、インクの変色の発生を目視で観察した。その結果を次の基準で評価した。

【0179】評価A：変化なし。

評価B：実用上問題ない程度の析出物または変色が観察された。

評価C：実用上問題となる顕著な析出物または変色が観察された。

【0180】以上の結果は、次の表に記載の通りであった。

【0181】

【表1】

第1表			
	耐水性	耐光性	環境安定性
例A1	A	A	A
例A2	A	A	A
例A3	A	A	A
例A4	A	A	A
例A5	A	A	A
例A6	A	A	A
例A7	A	A	A
例A8	A	A	A
例A9	A	A	A
例A10	A	A	A
例A11	A	A	A
例A12	D	A	A
例A13	A	C	A
例A14	A	A	C

【0182】実施例B

合成例B1：耐水性付与剤B1の調製

温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた100mlのフラスコに、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドを15.0g、2、4-ジフェニル-4-メチル-1-ベンテンを0.57g、酢酸n-ブチルを2.0g仕込んだ後に、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)0.44gを溶解した酢酸n-ブチル2.0gを加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら昇温し80℃に4時間保った後、95℃に昇温しさらに2時間反応を続けた。室温まで冷却後、約5.6gの淡黄色透明溶液を得た。溶媒を減圧で留去し、残った粘性の高い液体をメチルエチルケトンに溶解し、メチルエチルケトン-ヘキサン系で再沈殿を繰り返し、沈降物を乾燥させ1.3gの固形物を得た。

【0183】さらに温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた100mlのフラスコに、水10.0gと上記固形物5.0gを仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら昇温し90℃に20時間保った後、室温まで冷却し約1.5gの淡黄色透明溶液を得た。溶媒を減

圧で留去し、メチルエチルケトンに再溶解し、メチルエチルケトン-ヘキサン系で再沈殿を繰り返し、沈降物を乾燥させ4.8gの固形分を得た。GPC測定の結果、ポリエチレングリコール換算で重量平均分子量は9,400、数平均分子量は5,100であった。

【0184】合成例B2：耐水性付与剤B2の調製  
温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた100mlのフラスコに、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドを14.0g、塩化トリメチルアミノプロピルアクリルアミドの75重量%水溶液を1.3g、2、4-ジフェニル-4-メチル-1-ベンテンを0.90g、N、N-ジメチルホルムアミドを20.0g仕込んだ後に、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)1.09gを溶解したN、N-ジメチルホルムアミド20.0gを加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら昇温し80℃に4時間保った後、95℃に昇温しさらに2時間反応を続けた。室温まで冷却後、約5.7gの淡黄色透明溶液を得た。溶媒を減圧で留去し、残った粘性の高い液体をメチルエチルケトンに溶解し、メチルエチルケトン-ヘキサン系で再沈殿を繰り返し、沈降物を乾燥させて1.2gの固形物を得た。

【0185】さらに温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた100mlのフラスコに、水20.0gに上記固形物10.0gを仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら昇温し90℃に20時間保った後、室温まで冷却し約3.0gの淡黄色透明溶液を得た。溶媒を減圧で留去し、メチルエチルケトンに再溶解し、メチルエチルケトン-ヘキサン系で再沈殿を繰り返し、沈降物を乾燥させ9.6gの固形分を得た。GPC測定の結果、ポリエチレングリコール換算で重量平均分子量は4,200、数平均分子量2,800であった。

【0186】合成例B3：耐水性付与剤B3の調製  
温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた500mlのフラスコに、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドを52.6g、塩化トリメチルアミノプロピルアクリルアミドの75重量%水溶液を23.2g、2、4-ジフェニル-4-メチル-1-ベンテンを4.0g、N、N-ジメチルホルムアミドを130g仕込んだ後に、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)5.0gを溶解したN、N-ジメチルホルムアミド20gを加え、窒素雰囲気下で攪拌しながら昇温し80℃に4時間保った後、95℃に昇温しさらに2時間反応を続けた。室温まで冷却後、約2.30gの淡黄色透明溶液を得た。溶媒を減圧で留去し、残った粘性の高い液体をメチルエチルケトンに溶解し、メチルエチルケトン-ヘキサン系で再沈殿を繰り返し、沈降物を乾燥させて4.3gの固形物を得た。

【0187】さらに温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた100mlのフラスコに、水2

0.0gと上記固形物10.0gを仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら昇温90℃に20時間保った後、室温まで冷却し約30gの淡黄色透明溶液を得た。溶媒を減圧で留去し、メチルエチルケトンに再溶解し、メチルエチルケトン-ヘキサン系で再沈殿を繰り返して、沈降物を乾燥させ9.2gの固形分を得た。GPC測定の結果、ポリエチレングリコール換算で重量平均分子量は4,800、数平均分子量3,200であった。

【0188】合成例B4：耐水性付与剤B4の調製  
2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンの添加量  
を1.13gに変えた以外は合成例B1と同様に反応  
及び精製を行った。乾燥後の収量は4.5gであった。  
生成物のGPC測定の結果、ポリエチレングリコール換  
算で重量平均分子量は4,600、数平均分子量2,7  
00であった。

【0189】合成例B5：耐水性付与剤B5の調製  
温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付  
けた100mlのフラスコに、合成例B1で得られた生  
成物5.0gを仕込み、メチルエチルケトン10.0  
g、メタノール10.0gで溶解した。この溶液を攪拌  
しながら、ヨウ化メチル1.82gを徐々に添加した。  
添加後昇温160℃で8時間反応した。室温まで冷却  
後、約26gの淡黄色透明溶液を得た。溶媒を減圧で留  
去し、メタノールに溶解し、メタノール-アセトン系で  
再沈殿を繰り返して、沈降物を乾燥させた。5.2gの固形  
分を得た。GPC測定の結果、ポリエチレングリコール  
換算で重量平均分子量は9,900、数平均分子量6,  
100であった。

【0190】合成例B6：耐水性付与剤B6の調製  
温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付  
けた500mlのフラスコに、N-ジメチルアミノ  
プロピルアクリルアミドを19.7g、塩化トリメチル  
アミノプロピルアクリルアミドの75重量%水溶液を8  
1.3g、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペン  
テンを4.0g、N-ジメチルホルムアミドを13  
0g仕込んだ後に、ジメチル2,2'-アゾビス(2-  
メチルプロピオネート)5.0gを溶解したN、N-ジ  
メチルホルムアミド20gを加え、窒素雰囲気下で攪拌  
しながら昇温80℃に4時間保った後、95℃に昇温  
しさらに2時間反応を続けた。室温まで冷却後、約26  
0gの淡黄色溶液を得た。溶媒を減圧で留去し、残った  
粘性の高い液体をメタノールに溶解し、メタノール-ア  
セトン系で再沈殿を繰り返して、沈降物を乾燥させて6  
0.1gの固形分を得た。

【0191】さらに温度計、攪拌装置、窒素導入管およ  
び還流冷却管を取付けた100mlのフラスコに、水2  
0gと上記固形物10.0gを仕込み、窒素雰囲気  
下で攪拌しながら昇温90℃に20時間保った後、室  
温まで冷却し約30gの淡黄色透明溶液を得た。溶媒を  
減圧で留去し、メタノールに再溶解し、メタノール-ア

セトン系で再沈殿を繰り返して、沈降物を乾燥させ8.1  
gの固形分を得た。GPC測定の結果、ポリエチレン  
グリコール換算で重量平均分子量は4,600、数平均  
分子量3,100であった。

【0192】合成例B7：耐水性付与剤B7の調製  
温度計、攪拌装置、窒素導入管および還流冷却管を取付  
けた100mlのフラスコに、塩化トリメチルアミノ  
プロピルアクリルアミドの75重量%水溶液を20.0  
g、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを  
2.26g、N、N-ジメチルホルムアミド20.0g  
仕込んだ後に、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチ  
ルプロピオネート)1.35gを溶解したN、N-ジメ  
チルホルムアミド20.0gを加え、窒素雰囲気下で攪  
拌しながら昇温180℃に4時間保った後、95℃に昇  
温しさらに2時間反応を続けた。室温まで冷却後、約6  
3gの淡黄色の濁った溶液を得た。溶媒を減圧で留去  
し、残った粘性の高い液体をメタノールに溶解し、メ  
タノール-アセトン系で再沈殿を繰り返して、沈降物を乾燥  
させ12.3gの固形分を得た。さらに温度計、攪拌  
装置、窒素導入管および還流冷却管を取付けた100m  
lのフラスコに、水20.0gと上記固形物10.0g  
を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら昇温90℃に  
20時間保った後、室温まで冷却し約30gの淡黄色透  
明溶液を得た。溶媒を減圧で留去し、メタノールに再溶  
解し、メタノール-アセトン系で再沈殿を繰り返して、沈  
降物を乾燥させ8.5gの固形分を得た。GPC測定の結  
果、ポリエチレングリコール換算で重量平均分子量は1  
4,000、数平均分子量5,700であった。

【0193】カラーインクセットB1

C.1.ダイレクトブラック195を6g、グリセリン  
を10g、ジエチレングリコールを10g、および2-  
ピロリドン5g混合し、超純水を加えて総量を100  
gとして、5μmフィルターで濾過してブラックイン  
クB1を調製した。

【0194】また、前記染料をC.1.ダイレクトイエ  
ロー132としてこれを2.5gに、またはC.1.ア  
シッドレッド249としてこれを2gに、またはC.  
1.ダイレクトブルー199としてこれを4gに変更し  
た以外は上記と同様にして、イエローインクB1、マゼ  
ンタインクB1、およびシアンインクB1を調製した。

【0195】これら四種のカラーインクを合わせてカラ  
ーインクセットB1とする。

【0196】カラーインクセットB2

C.1.フッドブラック2を10g、グリセリンを15  
g、ジエチレングリコールモノブチルエーテルを5g、  
ジエチレングリコールを5g、およびアニオン性界面活  
性剤サフィノール465(商品名、エア・プロダク  
ツ・アンド・ケミカルズ社製)を1g混合し、超純水を加  
えて総量を100gとして、ブラックインク2を得た。

【0197】また、前記染料をC.1.アシッドイエロ

ー23としてこれを5gに、またはC. 1. ダイレクトレッド9としてこれを2. 5gに、またはC. 1. ダイレクトブルー87としてこれを4gに変更した以外は上記と同様にして、イエローインクB2、マゼンタインクB2、およびシアンインクB2を調製した。

【0198】これら四種のカラーインクを合わせてカラーインクセットB2とする。

#### 【0199】カラーインクセットB3

カーボンブラックMA7（商品名、三菱化成株式会社製）を5g、スチレン-アクリル酸共重合体（商品名：ジョンクリル679、Mw7, 000、酸価200、ジョンソンポリマー株式会社製）を1g、およびトリエタノールアミンを0. 3gとを混合し、サンドミル（安川製作所製）にてガラスビーズ（直径1. 7mm、82. 5g使用）とともに2時間分散させた。その後ガラスビーズを取り除き、そこへボンコート4001（商品名、アクリル系樹脂エマルジョン、樹脂成分50重量%、大日本インキ株式会社製）を50g、スクロースを0. 7g、マルチトルを6. 3g、グリセリンを10g、2-ヒロリドンを2g、エタノールを4g、および全重量が100gとなるように超純水を添加して攪拌混合し、5μmフィルターで濾過してブラックインクB3を調製した。

【0200】また、前記顔料を顔料KETYELLOW403（商品名、大日本インキ化学工業株式会社製）としてこれを2gに、または顔料KETRED309（商品名、大日本インキ化学工業株式会社製）としてこれを2gに、または顔料KETBLUEX-1（商品名、大日本インキ化学工業株式会社製）としてこれを2gに変更した以外は上記と同様にして、イエローインクB3、マゼンタインクB3、およびシアンインクB3を調製した。

【0201】これら四種のカラーインクを合わせてカラーインクセットB3とする。

#### 【0202】カラーインクセットB4

C. 1. ダイレクトブラック19を6g、グリセリンを10g、ジエチレングリコールを10g、トリエチレングリコールモノブチルエーテルを7g、アルギン酸ナトリウム（関東工業株式会社製）を0. 1g、およびノニオン界面活性剤であるサフーール465（商品名、エア・プロダクツ・アンド・ミカズ社製）を0. 8g混合し、超純水を加えて総量を100gとして、5μmフィルターで濾過してブラックインクB4を調製した。

【0203】また、前記染料C. 1. ダイレクトイエロー144としてこれを2. 5gに、またはC. 1. ダイレクトレッド227としてこれを2gに、またはC. 1. アシッドブルー9としてこれを4gに変更した以外は上記と同様にして、イエローインクB4、マゼンタインクB4、およびシアンインクB4を調製した。

【0204】これら四種のカラーインクを合わせてカラーインクセットB4とする。

#### 【0205】カラーインクセットB5

2. 0gの合成例B1で調製した耐水性付与剤B1に、C. 1. アシッドブラック24を4g、グリセリンを11g、2-ピロリジンを5g、およびジエチレングリコールモノブチルエーテルを10g加え、さらに超純水を加えて総量を100gとして、ブラックインクB5を得た。

10 【0206】また、前記染料をC. 1. ダイレクトイエロー23としてこれを3gに、またはC. 1. ダイレクトレッド13としてこれを2gに、またはC. 1. アシッドブルー9としてこれを2. 5gに変更した以外は上記と同様にして、イエローインクB5、マゼンタインクB5、およびシアンインクB5を調製した。

【0207】これら四種のカラーインクを合わせてカラーインクセットB5とする。

#### 【0208】反応液B1

耐水性付与剤として、合成例B1で調製した耐水性付与剤B1を4g、グリセリンを10g、ジエチレングリコールを10g、およびジエチレングリコールモノブチルエーテルを5g混合し、超純水を加えて総量を100gとして、5μmフィルターで濾過して反応液B1を調製した。

#### 【0209】反応液B2

耐水性付与剤として、合成例B6で調製した耐水性付与剤B6を7g、さらに3. 5%塩酸を8g用いた以外は、反応液B1と同様にして、反応液B2を調製した。

#### 【0210】反応液B3

30 耐水性付与剤として、合成例B5で調製した耐水性付与剤B5を6g、多価金属塩として硝酸マグネシウム六水和物を5g用いた以外は、反応液B1と同様にして、反応液B3を調製した。

#### 【0211】反応液B4

耐水性付与剤として、合成例B7で調製した耐水性付与剤B7を5g、さらに3. 5%塩酸を7g、多価金属塩として硝酸マグネシウム六水和物を5g用いた以外は、反応液B1と同様にして、反応液B4を調製した。

#### 【0212】反応液B5

40 耐水性付与剤として、合成例B3で調製した耐水性付与剤B3を7g、さらに3. 5%塩酸を8g、グリセリンを10g、およびジエチレングリコールを10g混合し、超純水を加えて総量を100gとして、5μmフィルターで濾過して反応液B5を調製した。

#### 【0213】例B1

カラーインクセットB1と反応液B2とを組み合わせ、下記に示す性能評価試験を行なった。

#### 【0214】例B2

カラーインクセットB2と反応液B1とを組み合わせ、下記に示す性能評価試験を行なった。



## 【0215】例B.3

カラーインクセットB.3と反応液B.4とを組み合わせ、下記に示す性能評価試験を行なった。

## 【0216】例B.4

カラーインクセットB.3と反応液B.3とを組み合わせ、下記に示す性能評価試験を行なった。

## 【0217】例B.5

カラーインクセットB.1と反応液B.5とを組み合わせ、下記に示す性能評価試験を行なった。

## 【0218】例B.6

カラーインクセットB.2と反応液B.5とを組み合わせ、下記に示す評価試験を行った。

## 【0219】例B.7

カラーインクセットB.5と反応液B.5とを組み合わせ、下記に示す評価試験を行った。

## 【0220】例B.8（比較例）

カラーインクセットB.1のみを用いて、下記に示す性能評価試験を行なった。

## 【0221】例B.9（比較例）

カラーインクセットB.3のみを用いて、下記に示す性能評価試験を行った。

## 【0222】例B.10（比較例）

耐水性付与剤として、PAA-10C（商品名、日東紡績製、ポリアリルアミン10%水溶液）を4g（固形分として）用いた以外は、反応液B.1と同様にして、反応液B.6を調製した。これとカラーインクセットB.1とを組み合わせ、下記に示す性能評価試験を行なった。

## 【0223】性能評価試験

上記で調製したカラーインクセットと反応液を各々組み合わせ、以下の方法で評価した。なお、プリンタとして、インクジェット記録方式プリンタ（セイコーエプソン株式会社製；カラープリンタPM-750C）を改良したものを用いた。

## 【0224】評価試験B.1：印刷品質（にじみおよびカラーブリード）

記録媒体としてA4サイズの普通紙2種（商品名：ゼロックスPおよびゼロックス4024、いずれも富士ゼロックス株式会社製）、および再生紙（商品名：ゼロックスR、富士ゼロックス株式会社製）を用いた。例B.1～B.6および例B.10については反応液を最初に印刷してその直後にカラーインクセットでフルカラー画像を印刷した場合と、カラーインクセットで最初に印刷してその直後に反応液を印刷した場合との二種類の評価を

行なった。そして得られたフルカラー画像のにじみおよびカラーブリードを目視で評価した。その結果を以下の基準で評価した。

【0225】評価A：全ての記録媒体において、にじみおよびカラーブリードが認められない。

評価B：若干のにじみあるいはカラーブリードが発生する記録媒体がある。

評価C：全ての記録媒体において、にじみあるいはカラーブリードが顕著に発生する。

## 10 【0226】評価試験B.2：耐水性

評価試験1と同様の記録媒体とプリンタを用い、例に示した組み合わせで、3.5cm（非記録部）おきに1.5cm幅のブラック、イエロー、マゼンタ、シアン、レッド、グリーンおよびブルーのフルベタ印刷と文字印刷を行なった。各々の印刷物を1時間自然放置した後に、水500mlに1時間浸漬した。浸漬後、24時間自然乾燥し、非記録部のインク移り濃度および記録部のインク残りを目視で評価した。その結果を次の基準で評価した。

【0227】評価A：非記録部は全く着色していない。

20 記録部にも変化はない。  
評価B：非記録部への着色、あるいは記録部の濃度低下を示す場合がある。

評価C：非記録部への着色と記録部の濃度低下が著しく、特に文字が消えてしまつて判読できない。

## 【0228】評価試験B.3：耐光性

評価試験1と同様の記録媒体とプリンタを用い、例に示した組み合わせでフルカラー画像を印刷した。この印刷物を用いて、キセノンウェザオメーターC-135W（商品名、アトラス・エレクトリック・デバイス社製）で露光する前及び一日間露光した後の印刷物のO.D.値を、カラーコントロールシステムSPM50（商品名、GRETAG社製）で測定した。その結果を次の基準で評価した。

【0229】評価A：変色度がO.D.値で5%未満である。

評価B：変色度がO.D.値で5～20%の範囲である。

評価C：変色度がO.D.値で20%を超える。

【0230】以上の結果は、次の表に記載の通りであった。

## 40 【0231】

【表2】

印刷品質	耐水性	耐光性
反応液前印刷／後印刷		
例B 1	A/B	A
例B 2	A/A	A
例B 3	A/B	A
例B 4	A/A	A
例B 5	A/A	A
例B 6	A/A	A
例B 7	A/A	A
例B 8	C	A
例B 9	C	A
例B 10	A/B	A

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクがそれぞれ独立してなり、インク組成物および反応液はインクチューブによって記録ヘッドに供給される。

【図2】記録ヘッドのノズル面の拡大図であって、1bが反応液のノズル面であり、1cがインク組成物のノズル面である。

【図3】図2の記録ヘッドを用いたインクジェット記録を説明する図である。図中で、31は反応液付着領域であり、32は反応液が付着された上にインク組成物が印刷された印刷領域である。

【図4】本発明による記録ヘッドの別の態様を示す図であって、吐出ノズルが全て横方向に並べて構成されたも

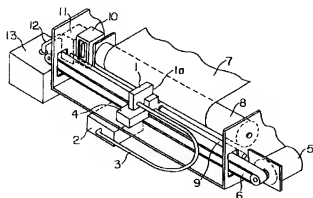
＊のである。

【図5】本発明によるインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクが一体化されてなる。

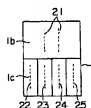
## 【符号の説明】

- 1 記録ヘッド
- 2 インクタンク
- 3 インクチューブ
- 4 ヒータ
- 21 反応液吐出ノズル
- 22、23、24、25 インク組成物吐出ノズル
- 31 反応液付着領域
- 32 印刷領域

【図1】



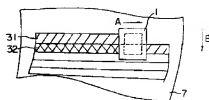
【図2】



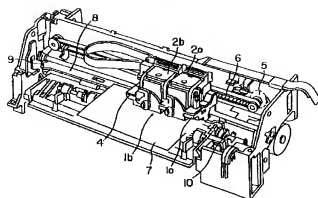
【図4】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	7-73-1 (参考)
C 09 D 11/00		B 41 J 3/04	101 Y
			101 Z
(72)発明者 太田 等 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ ーエプソン株式会社内		(72)発明者 魚谷 信 夫 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和 電工株式会社総合研究所内	
(72)発明者 青山 哲 也 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ ーエプソン株式会社内		(72)発明者 伊藤 祐 司 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和 電工株式会社総合研究所内	
		(72)発明者 高橋 浩 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和 電工株式会社総合研究所内	